

การสังเคราะห์แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต
โดยใช้เบนโซลิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา



นางสาวจุฑาทิพย์ โสวัณณ์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-6107-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF GLUTINOUS STARCH GRAFTED POLY(METHYL METHACRYLATE)
USING BENZOYL PEROXIDE AS AN INITIATOR



Miss Juthathip Sowat

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-17-6107-4

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตโดยใช้
เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา

โดย

นางสาวจุฑาทิพย์ ไสววัฒน์

สาขาวิชา

วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ

อาจารย์ที่ปรึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร.วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.เปี่ยมศักดิ์ เมณะเสวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ไพพรรณ สันติสุข)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ อรุษา สรวารี)

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จุฑาทิพย์ โสวัณณ์ : การสังเคราะห์แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตโดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา. (SYNTHESIS OF GLUTINOUS STARCH GRAFTED POLY(METHYL METHACRYLATE) USING BENZOYL PEROXIDE AS AN INITIATOR) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์ : 85 หน้า. ISBN 974-17-6107-4.

กราฟโคพอลิเมอร์ของแป้งข้าวเหนียวและเมทิลเมทาคริเลต สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิคัล โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นน้ำ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส การเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์ผลิตกัณฑ์ที่ได้ด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากการศึกษาถึงผลของปริมาณแป้งข้าวเหนียว ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อคุณลักษณะการกราฟต์พบว่า ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกราฟต์ คือ ปริมาณแป้งข้าวเหนียว 5 กรัม ปริมาณเมทิลเมทาคริเลต 5 กรัม ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.1 กรัม และเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง โดยภาวะนี้ให้กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีการดำเนินไปของปฏิกิริยา 80.40 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณผลิตกัณฑ์ 81.98 เปอร์เซ็นต์ การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต 49.50 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ 50.50 เปอร์เซ็นต์ สัดส่วนการกราฟต์ 42.38 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์แอดออน 32.27 เปอร์เซ็นต์ กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้นี้มีอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับแป้งข้าวเหนียวและพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

ลายมือชื่อนิสิต.....*จุฑาทิพย์ โสวัณณ์*.....

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์*.....

ปีการศึกษา 2548

#4772248023 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEY WORD: glutinous starch/ graft copolymer/ poly(methyl methacrylate)/ benzoyl peroxide

JUTHATHIP SOWAT:SYNTHESIS OF GLUTINOUS STARCH GRAFTED

POLY(METHYL METHACRYLATE) USING BENZOYL PEROXIDE AS AN INITIATOR

THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. VIMOLVAN PIMPAN, Ph.D. 85 pp.

ISBN 974-17-6107-4.

Graft copolymerizations of glutinous starch and methyl methacrylate were synthesized by free radical polymerization using benzoyl peroxide as an initiator in aqueous medium at 80°C. The formation of graft copolymers was confirmed by analyzing the obtained products with Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of the amount of glutinous starch, the amount of methyl methacrylate monomer, the amount of benzoyl peroxide and reaction time on grafting characteristics were studied. It was found that the optimum conditions for grafting was obtained when 5 g. of glutinous starch, 5 g. of methyl methacrylate monomer, 0.1 g. of benzoyl peroxide and the reaction time of 2 hours were used. This condition provided a graft copolymer having 80.40 percent monomer conversion, 81.98 percent yield, 49.50 percent homopolymer formation, 50.50 percent grafting efficiency, 42.38 percent grafting ratio and 32.27 percent add-on. The obtained graft copolymer exhibited thermal decomposition temperature that was comparable to those of glutinous starch and reference PMMA.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department Materials Science

Student's signature... *Juthathip Sowat*

Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature... *Vimolvan Pimpan*

Academic year 2005

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ปริญญาโทนี้ไม่อาจสำเร็จลงได้ถ้าขาดคำแนะนำจากคณาจารย์และความช่วยเหลือจากบุคลากรของภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย รวมทั้งหน่วยงาน องค์กร และสถาบันต่างๆ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.วิมลวรรณ พิมพพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ได้ให้คำปรึกษา คำแนะนำตลอดจนการแก้ปัญหาในการดำเนินงานโครงการวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ รศ. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ. ไพพรรณ สันติสุข และ รศ. อรุษา สรวารี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้คำแนะนำและตรวจสอบวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

ขอขอบคุณในความอนุเคราะห์ของ บริษัท ไทยวา จำกัด สำหรับแบ่งข้าวเหนียวที่ใช้ในการวิจัย ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์สำหรับการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี ศูนย์วิจัยเครื่องมือวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์สำหรับการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคสแกนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคปี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการดำเนินโครงการวิจัยระดับปริญญาโท ขอคุณเพื่อน ๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ที่ให้ความช่วยเหลือทั้งกำลังกายและกำลังใจในการดำเนินโครงการวิจัยระดับปริญญาโทนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ(ภาษาไทย).....	ง
บทคัดย่อ(ภาษาอังกฤษ).....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. วารสารปริทรรศน์.....	3
2.1 แบ่ง.....	3
2.1.1 โครงสร้างและสมบัติโดยทั่วไปของแบ่ง.....	3
2.1.1.1 อะไมโลส.....	4
2.1.1.2 อะไมโลเพกติน.....	5
2.1.2 สมบัติของแบ่งข้าวเหนียว.....	7
2.2 พอลิเมทิลเมทาครีเลต.....	7
2.3 การจำแนกประเภทของพอลิเมอโรเซชัน.....	9
2.3.1 พอลิเมอโรเซชันแบบแขนงลอย.....	11
2.4 กราฟต์โคพอลิเมอร์.....	11
2.4.1 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแบ่ง.....	12
2.4.1.1 การริเริ่มด้วยการฉายรังสี.....	14
2.4.1.2 การริเริ่มด้วยการใช้สารเคมี.....	17
2.4.2 การกราฟต์ PMMA บนพอลิเมอโรซินีติน.....	27
3. การทดลอง.....	28
3.1 วัตถุประสงค์ สารเคมี และอุปกรณ์.....	28
3.1.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	28

บทที่	หน้า
3.1.2 อุปกรณ์	29
3.2 การสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง.....	29
3.3 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์.....	29
3.3.1 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์.....	31
3.3.2 การสกัดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตด้วยตัวทำละลาย.....	32
3.3.3 การไฮโดรลิซิสกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยกรด.....	33
3.4 ตัวแปรที่ศึกษา.....	34
3.5 การศึกษาคุณลักษณะการกราฟต์.....	35
3.5.1 การดำเนินไปของปฏิกิริยา.....	35
3.5.2 ปริมาณผลิตผล.....	35
3.5.3 การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต.....	35
3.5.4 ประสิทธิภาพในการกราฟต์.....	35
3.5.5 สัดส่วนการกราฟต์.....	36
3.5.6 เปอร์เซ็นต์แอดออน.....	36
3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้.....	37
3.6.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี.....	37
3.6.2 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล.....	37
3.6.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	38
3.6.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อน.....	39
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	40
4.1 กลไกและผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน.....	40
4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี.....	44
4.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	47
4.4 ผลของตัวแปรต่างๆ ในปฏิกิริยาต่อคุณลักษณะการกราฟต์.....	51
4.4.1 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา.....	51
4.4.2 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อปริมาณผลิตผล.....	53
4.4.3 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อการเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต.....	54
4.4.4 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์.....	56

บทที่	หน้า
4.4.5 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อสัดส่วนการกราฟต์.....	57
4.4.6 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อตัวแปรแอดออน.....	59
4.5 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล.....	60
4.6 การศึกษาสมบัติทางความร้อน.....	62
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	66
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	66
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	67
รายการอ้างอิง.....	68
ภาคผนวก.....	71
ภาคผนวก ก.....	72
ภาคผนวก ข.....	81
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	85

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1 ปริมาณอะไมโลสและอะไมโลเพกตินของแป้งแต่ละชนิด.....	7
ตารางที่ 2.2 กระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่นิยมใช้ในการผลิตพอลิเมอร์ที่สำคัญในทางการค้า	10
ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง และสูตร 5, 5, 0.1, 2.....	62
ตารางที่ 4.2 คุณสมบัติในการเริ่มสลายตัวของแป้งข้าวเหนียว พอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง แป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตก่อนและหลังสกัดด้วย ตัวทำละลาย ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต และกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต สูตร 5, 5, 0.1, 2.....	64



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปประกอบ	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของแป้งและเซลลูโลส.....	4
รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของอะไมโลส.....	5
รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของอะไมโลเพกติน.....	6
รูปที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์.....	12
รูปที่ 2.5 กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้ง.....	13
รูปที่ 2.6 กลไกการกราฟต์โดยการริเริ่มด้วยซิริกไอออน.....	17
รูปที่ 2.7 กลไกการกราฟต์โดยการริเริ่มด้วยหมู่เปอร์ซัลเฟต.....	19
รูปที่ 2.8 กลไกการริเริ่มปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์-กรดแอสคอบิก.....	22
รูปที่ 2.9 การแตกตัวของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์.....	23
รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาการแตกตัวโดยรวมของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์.....	24
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต.....	30
รูปที่ 3.2 ชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต.....	31
รูปที่ 3.3 ชุดอุปกรณ์การสกัดซอกซ์เลต.....	32
รูปที่ 3.4 ชุดอุปกรณ์การไฮโดรลิซิสกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยกรด.....	33
รูปที่ 3.5 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ของ Nicolet รุ่น Impact 400D.	37
รูปที่ 3.6 เจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟีของ Waters รุ่น Waters 1551.....	38
รูปที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ JEOL รุ่น JSM-6400.....	38
รูปที่ 3.8 เทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ของ Mettler รุ่น TGA/SDTA 851.....	39
รูปที่ 4.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน.....	42
รูปที่ 4.2 แป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตหลังการสกัดด้วยตัวทำละลาย... 43	
รูปที่ 4.3 ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ได้จากการสกัดด้วยตัวทำละลาย.....	43
รูปที่ 4.4 กราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสด้วยกรดไฮโดรคลอริก... 44	
รูปที่ 4.5 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของ แป้งข้าวเหนียว (a) พอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง (b) แป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต ก่อนและหลังการสกัดด้วยตัวทำละลาย (c และ d) ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต (e) และกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต (f).....	45
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแป้งข้าวเหนียว.....	47

รูปประกอบ	หน้า
รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิเมทิลเมทาคริเลต อ้างอิง.....	47
รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแป้งข้าวเหนียว ที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตก่อนสกัดด้วยตัวทำละลาย.....	48
รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแป้งข้าวเหนียว ที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตหลังสกัดด้วยตัวทำละลาย.....	48
รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต	49
รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของกราฟต์พอลิเมทิล- เมทาคริเลต.....	49
รูปที่ 4.12 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา.....	52
รูปที่ 4.13 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อปริมาณผลิตผล.....	53
รูปที่ 4.14 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต.....	55
รูปที่ 4.15 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์.....	57
รูปที่ 4.16 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อสัดส่วนการกราฟต์.....	58
รูปที่ 4.17 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อเปอร์เซ็นต์แอดออน.....	59
รูปที่ 4.18 GPC โครมาโทแกรมของพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง.....	61
รูปที่ 4.19 GPC โครมาโทแกรมของไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตจากสูตร 5, 5, 0.1, 2.....	61
รูปที่ 4.20 TGA เทอร์โมแกรมของแป้งข้าวเหนียว พอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง แป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตก่อนและหลังสกัดด้วยตัวทำละลาย ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต และกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต สูตร (5,5,0.1,2).....	63

บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบัน งานวิจัยต่างๆได้เน้นการเตรียมผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้เพื่อเป็นการลดปริมาณขยะพลาสติกที่เพิ่มสูงขึ้น โดยมีการนำพอลิเมอร์ธรรมชาติ เช่น แป้ง มาใช้งาน เนื่องจากแป้งมีสมบัติที่เหมาะสมหลายประการ คือ มีปริมาณสูงในธรรมชาติ ทำให้สามารถหาได้ง่าย มีราคาถูก มีความบริสุทธิ์สูง สามารถนำมาขึ้นรูปในแม่แบบได้ และที่สำคัญคือ สามารถย่อยสลายได้โดยธรรมชาติ แต่การนำแป้งมาใช้งานเป็นพลาสติกโดยตรงนั้นไม่สามารถทำได้ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้มักมีความแข็งแรงต่ำ ไม่ทนต่อสภาพแวดล้อม ไม่ทนต่อสารเคมี เป็นต้น ดังนั้นจึงมีการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของแป้งด้วยการกราฟต์กับพอลิเมอร์สังเคราะห์เพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆ ให้ดีขึ้น

วิธีการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่นิยมกันมาก คือ การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีแรดิคัล (free radical graft copolymerization) ซึ่งปฏิกิริยาเริ่มขึ้นเมื่ออนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นบนสายโซ่โมเลกุลของแป้ง เข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ซึ่งวิธีการที่ทำให้เกิดอนุมูลอิสระนั้นมี 2 วิธีด้วยกัน คือ การฉายรังสี และการใช้สารเคมี

การฉายรังสีเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากทำได้สะดวกและรวดเร็ว อีกทั้งกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ยังมีสมบัติที่ดีอีกด้วย แต่มีข้อเสีย คือ มีความยุ่งยากทางด้านเทคนิค เครื่องมือที่ใช้มีราคาแพง และยังสามารถก่อให้เกิดอันตรายจากการใช้รังสีได้ ดังนั้น จึงจำเป็นต้องใช้ประสบการณ์และความชำนาญเป็นอย่างมาก

สำหรับการใช้สารเคมีนั้นทำให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลเช่นเดียวกับการฉายรังสี ซึ่งสามารถใช้สารเคมีเป็นสารเริ่มปฏิกิริยาได้หลายชนิด เช่น โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ในงานวิจัยเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถหาได้ง่าย มีราคาถูก วิธีการกราฟต์ไม่ยุ่งยากจนเกินไป และที่สำคัญคือค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ไม่สูงจนเกินไป ซึ่งทำให้สามารถนำไปใช้งานได้จริงในภาคอุตสาหกรรม

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งและไวตามินเอหลายชนิด ด้วยวิธีการเริ่มปฏิกิริยาให้เกิดอนุมูลอิสระทั้ง 2 วิธีดังกล่าว เพื่อปรับปรุงสมบัติของแป้ง หนึ่งในงานวิจัยเหล่านั้น ได้แก่ การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ในตัวกลางที่เป็นน้ำและใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 80 องศาเซลเซียส [1] พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการกราฟต์

คือ ปริมาณแป้งมันสำปะหลัง 5 กรัม ทำปฏิกิริยากับเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.1 กรัม ตามลำดับ โดยใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลต ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีแรดิคัล ซึ่งมีเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาเช่นเดียวกัน แต่เปลี่ยนชนิดของแป้งเป็นแป้งข้าวเหนียวซึ่งเป็นแป้งอีกชนิดหนึ่งที่มีการผลิตในประเทศไทย แต่ยังไม่ได้รับความสนใจในการศึกษามากนัก โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาหาอัตราส่วนและภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ ซึ่งพิจารณาจากคุณลักษณะการกราฟต์ พร้อมทั้งศึกษาคุณลักษณะต่างๆ ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี และเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 แป้ง (Starch) [2]

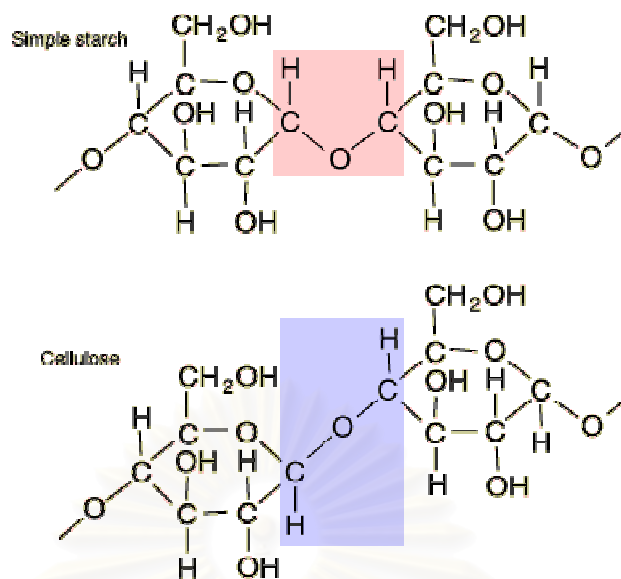
แป้งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักที่สะสมไว้ในเมล็ด หัว และรากของพืช แป้งเป็นวัตถุดิบที่สามารถหาได้ง่าย ราคาถูก และสามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานได้ โดยปรากฏอยู่ในลักษณะที่เป็นเม็ดเล็กๆ มีความหนาแน่นประมาณ 1.5×10^{-3} กิโลกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร แป้งเป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึก ดังนั้น แป้งจึงไม่สามารถละลายได้ในน้ำเย็น แต่เกิดการดูดซึมน้ำและบวมตัว เม็ดแป้งมีรูปร่างและขนาดแตกต่างกันออกไป มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 1-100 ไมโครเมตร ขึ้นอยู่กับแหล่งผลิต เม็ดแป้งขนาดใหญ่ที่สุดมีขนาดตั้งแต่ 25-35 ไมโครเมตร และเม็ดแป้งขนาดเล็กที่สุดมีขนาดตั้งแต่ 5-15 ไมโครเมตร

ประเภทของแป้งสามารถแยกได้ตามสมบัติเป็น 2 ประเภท คือ

1. สตาร์ช (starch) ผลิตได้จากพืชผลทางการเกษตรหลายชนิด เช่น ข้าวโพด ข้าวสาลี และจากพืชหัวชนิดต่าง ๆ เช่น มันฝรั่ง มันสำปะหลัง สำหรับการผลิตแป้งต้องใช้เวลาเปียก (wet grinding) ซึ่งจะทำให้แยกสตาร์ชออกมาได้
2. แป้ง (flour) ผลิตจากการโม่แบบแห้ง และยังคงเหลือองค์ประกอบของโปรตีนอยู่ด้วย จึงทำให้มีสมบัติต่างไปจากสตาร์ช

2.1.1 โครงสร้างและสมบัติโดยทั่วไปของแป้ง (Chemical structure of starch) [3]

แป้งเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) เกิดจากมอนอเมอร์ที่เรียกว่า แอนไฮโดรกลูโคไพราโนส (anhydroglucopyranose) เช่นเดียวกับเซลลูโลส แต่ต่างกันที่มาต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1,4-ไกลโคซิดิก (α -1,4-glycosidic) ดังรูป จึงทำให้แป้งมีสมบัติที่แตกต่างไปจากเซลลูโลส

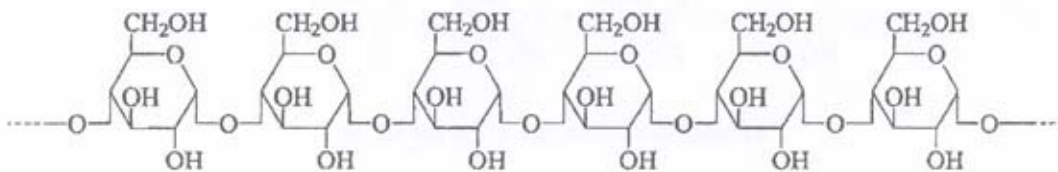


รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของแป้งและเซลลูโลส [3]

แป้งประกอบไปด้วยโมเลกุลหลัก 2 ชนิด คือ อะไมโลส (amylose) และอะไมโลเพกติน (amylopectin) โดยปกติแป้งมีอะไมโลสประมาณ 20-30 เปอร์เซ็นต์ และมีอะไมโลเพกตินประมาณ 70-80 เปอร์เซ็นต์ โดยโครงสร้างของอะไมโลสนั้นเป็นส่วนที่ทำให้เกิดความแข็งแรง เนื่องจากมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่แน่นกว่าและเป็นระเบียบมากกว่า เกิดเป็นส่วนที่มีลักษณะเป็นผลึก (crystalline region) ส่วนอะไมโลเพกตินนั้นมีการจัดเรียงตัวที่ไม่แข็งแรง ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างโมเลกุล เกิดเป็นส่วนอสัณฐาน (amorphous region) ขึ้น นอกจากนี้ แป้งยังอาจมีส่วนประกอบที่เป็นไขมัน โปรตีน และฟอสฟอรัสอีกในปริมาณเล็กน้อย

2.1.1.1 อะไมโลส (amylose) [3]

อะไมโลสเป็นพอลิเมอร์สายยาวที่ประกอบด้วยกลูโคสประมาณ 20-6,000 หน่วยของกลูโคส (glucose unit) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1,4-ไกลโคซิดิก (α -1,4-glycosidic) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 2,000 ถึง 500,00 โดยอะไมโลสในแป้งแต่ละชนิดจะมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่างกันออกไป ในธรรมชาติพบว่าอะไมโลสมีกิ่งก้านอยู่บ้างแต่ไม่มาก อะไมโลสสามารถทำปฏิกิริยากับไอโอดีนและสารประกอบอินทรีย์อื่นๆ เช่น บิวทานอล กรดไขมัน สารลดแรงตึงผิว ฟีนอล และไฮโดรคาร์บอน ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่ละลายน้ำ โดยอะไมโลสจะพันเกลียวล้อมรอบสารอินทรีย์ นอกจากนี้ อะไมโลสที่รวมตัวกับไอโอดีนจะให้สีน้ำเงิน ซึ่งใช้เป็นลักษณะเฉพาะที่บ่งบอกถึงแป้งที่มีองค์ประกอบของอะไมโลส

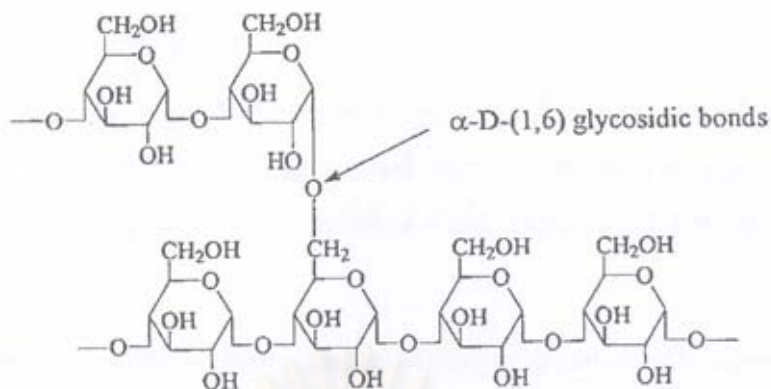


รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของอะไมโลส [3]

ผลจากการที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ในโมเลกุลเป็นจำนวนมาก ทำให้อะไมโลสเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะชอบน้ำ (hydrophilic characteristic) กล่าวคือ สามารถดูดความชื้นได้ นอกจากนี้ การที่อะไมโลสมีโครงสร้างเป็นเส้นตรงและเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้ว จึงทำให้โมเลกุลมีแนวโน้มสามารถเกิดการจัดเรียงตัวแบบขนานและอยู่ใกล้กันมากจนสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลที่อยู่ใกล้เคียงกัน ทำให้พอลิเมอร์มีสมบัติที่บดแสงและเกิดการละลายได้น้อยลง ในสารละลายเจือจาง พอลิเมอร์สามารถเกิดการรวมกลุ่มกัน ทำให้มีโอกาสตกตะกอนเพิ่มขึ้น ส่วนในสารละลายเข้มข้น ความเกะกะของหมู่ด้านข้างสายโซ่โมเลกุลเข้าไปขัดขวางการจัดเรียงตัวในบางส่วนของพอลิเมอร์ ทำให้เกิดเป็นเจลที่มีลักษณะเป็นโครงสร้างร่างแห 3 มิติ โมเลกุลจึงหดตัวลงและมีความหนาแน่นมากขึ้น ปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของแป้งเกิดการรวมตัวกันและตกตะกอนออกมาในสารละลายเข้มข้นของแป้งนี้ เรียกว่า รีโทรเกรเดชัน (retrogradation)

2.1.1.2 อะไมโลเพกติน (Amylopectin) [3]

อะไมโลเพกตินเป็นพอลิเมอร์ที่แตกสาขามากมาย กลูโคสเชื่อมต่อกันเป็นเส้นตรงด้วยพันธะแอลฟา-1,4-ไกลโคซิดิก (α -1,4-glycosidic) และทุก ๆ 20-30 หน่วยของกลูโคสจะมีส่วนที่เป็นกิ่งสาขาเป็นพอลิเมอร์กลูโคสสายสั้น มีกลูโคสอยู่ในช่วง 10 ถึง 60 หน่วยของกลูโคส เชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1,6-ไกลโคซิดิก (α -1,6-glycosidic) อะไมโลเพกตินเป็นโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีขนาดใหญ่มีกลูโคสประมาณ 2 ล้านหน่วยของกลูโคส มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 1,000 เท่าของอะไมโลส คือ ประมาณ 10^7 ถึง 10^9 ดาลตัน



รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของอะไมโลเพกติน [3]

อะไมโลเพกตินจะทำปฏิกิริยากับไอโอดีนให้สีม่วงถึงม่วงแดง อัตราส่วนของอะไมโลสต่ออะไมโลเพกตินมีผลต่อการพองตัวของเม็ดแป้ง ความหนืด ความใสและการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งเปียก เนื่องจากสมบัติของอะไมโลสและอะไมโลเพกตินมีความแตกต่างกัน คือ อะไมโลสเป็นส่วนที่ละลายน้ำได้ดี เมื่อต้มในน้ำเดือดจะมีความหนืดน้อยกว่า แต่ขุ่นมากกว่าอะไมโลเพกติน เมื่อทิ้งไว้ให้เย็น อะไมโลสมีอัตราการเกิดรีโทรเกรเดชันสูงกว่าอะไมโลเพกติน เนื่องจากอะไมโลเพกตินมีลักษณะโครงสร้างที่เป็นกิ่ง แป้งที่มีปริมาณอะไมโลสสูงจะมีคุณสมบัติในการพองตัวสูงกว่าปกติเมื่อทำให้เกิดการพองตัวอย่างสมบูรณ์ แป้งที่มีน้ำหนักโมเลกุลของอะไมโลสแตกต่างกัน อัตราในการเกิดรีโทรเกรเดชันจะแตกต่างกัน

สมบัติที่สำคัญมากที่สุดของแป้ง คือ การเกิดความหนืดเมื่อรวมตัวกับน้ำ ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดเจลาตีไนเซชัน (gelatinization) ในแป้ง กล่าวคือน้ำสามารถเข้าไปในโมเลกุลของแป้งในส่วนที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบได้ ถ้าให้ความร้อนกับแป้งที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส แป้งจะเกิดการพองตัว อุณหภูมิในช่วงนี้เรียกว่า อุณหภูมิเจลาตีไนเซชัน (gelatinization temperature) ณ อุณหภูมินี้ โมเลกุลของแป้งในส่วนที่เป็นระเบียบจะคลายตัวลงเกิดการดูดน้ำได้เป็นสารละลายแป้งที่มีความหนืดและใสขึ้น นอกจากนี้ ความหนืดของแป้งยังเป็นผลมาจากการมีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระ ซึ่งจะทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของแป้ง ทำให้สารละลายแป้งมีความหนืด

ส่วนของแป้งที่เอื้ออำนวยต่อการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ คือ โครงสร้างที่เป็นสายตรง โดยจุลินทรีย์ที่ย่อยสลายด้วยเอนไซม์เบตาอะไมเลส (β -amylase) ทำลายเฉพาะพันธะ

ไกลโคซิดิกแบบ α -1,4 เท่านั้น ส่วนพันธะไกลโคซิดิกแบบ α -1,6 ไม่สามารถทำลายได้ ดังนั้น การย่อยแป้งซึ่งส่วนใหญ่มีโครงสร้างเป็นอะไมโลเพกติน จึงได้เป็นสายสั้นของแป้งที่เรียกว่า เดกซ์ทริน (dextrin) เท่านั้น

ตารางที่ 2.1 ปริมาณอะไมโลสและอะไมโลเพกตินของแป้งแต่ละชนิด [4]

ชนิดแป้ง	ปริมาณอะไมโลส (เปอร์เซ็นต์)	ปริมาณอะไมโลเพกติน (เปอร์เซ็นต์)
ข้าวโพด	28	72
มันฝรั่ง	21	79
ข้าวสาลี	28	72
มันสำปะหลัง	17	83
ข้าวเหนียว	0	100
ข้าวฟ่าง	28	72
ข้าว	17	83
สา쿠	27	73
ข้าวยายม่อม	20	80
ข้าวโพด (amylase maize)	50-80	20-50

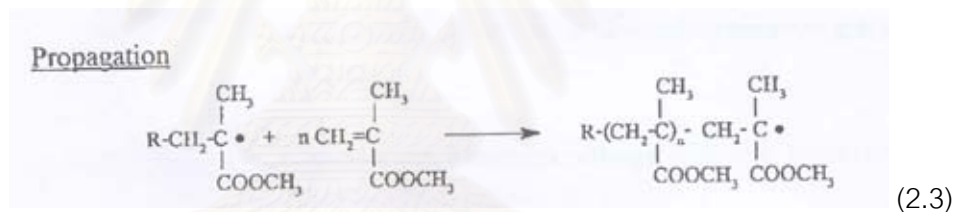
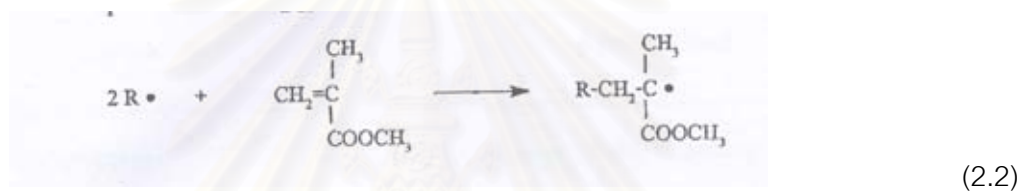
2.1.2 สมบัติของแป้งข้าวเหนียว [5]

แป้งข้าวเหนียวมีปริมาณอะไมโลเพกตินเป็นส่วนใหญ่และมีอะไมโลสเพียง 0-2 เปอร์เซ็นต์ เม็ดแป้งข้าวเหนียวมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยม (polyhedric) และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ตั้งแต่ 3-8 ไมครอน แป้งข้าวเหนียวมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 8.9×10^7 ดาลตัน คุณสมบัติในการเกิดเจลลาติโนซ์ 64.5 องศาเซลเซียส

2.2 พอลิเมทิลเมทาคริเลต (Poly(methyl methacrylate), PMMA) [6,7]

พอลิเมทิลเมทาคริเลต (Poly(methyl methacrylate), PMMA) เป็นพอลิเมอร์ที่สำคัญชนิดหนึ่งในพอลิเมอร์ประเภทอะคริลิก มีลักษณะโปร่งใส ไม่มีสี และแข็ง สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ ประเภทฟรีเรดิคัล (free radical chain polymerization) ของ

เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ซึ่งส่วนมากมักสังเคราะห์จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization) และกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบบัลก์หรือแมส (bulk or mass polymerization) อันเป็นกระบวนการที่นำมอนอเมอร์มาพอลิเมอไรซ์โดยปราศจากตัวทำละลาย ซึ่งกระบวนการนี้เป็นที่นิยมในการผลิต PMMA ในรูปของแท่ง ท่อ และแผ่นอะคริลิก โดยสามารถขึ้นรูปได้จากของเหลวหนืดที่ถูกพอลิเมอไรซ์บางส่วน กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ ปฏิกิริยาริเริ่ม (initiation) ปฏิกิริยาเติบโต (propagation) และปฏิกิริยาลิ้นสุด (termination) ดังต่อไปนี้



พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สังเคราะห์โดยกลไกแบบฟรีแรดิคัลมักมีโครงสร้างเชิงเส้นตรง มีลักษณะใส น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยประมาณ 60,000 ไม่ค่อยมีความเป็นผลึก ส่วนใหญ่จะเป็นลักษณะอสัณฐานเนื่องจากเป็นอะแทกติก อย่างไรก็ตามก็จะมีซินดิโอแทกติกและไอโซแทกติกปนอยู่ด้วย มีอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) 105 องศาเซลเซียส และจุดหลอมตัวสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส สมบัติของพอลิเมอร์ชนิดนี้คือ ไม่มีสีและใสเหมือนแก้ว ยอมให้แสงผ่านได้ถึง 92 เปอร์เซ็นต์ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่อนข้างสูง เพราะมีหมู่ที่มีขั้ว จึงไม่เหมาะที่จะใช้งานเป็นฉนวนไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วยังแข็งแรงกว่าและทนทานต่อดินฟ้าอากาศได้ดีกว่าพอลิสไตรีน แต่สามารถทนทานต่อการสึกหรอได้ไม่ดีเท่าแก้ว

พอลิเมทิลเมทาคริเลตละลายได้ดีในตัวทำละลายหลายชนิด ได้แก่ อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีนและโทลูอีน คลอรีเนตไฮโดรคาร์บอน เช่น คลอโรฟอร์มและเอทิลีน คลอไรด์ และสารจำพวกเอสเทอร์ เช่น เอทิลแอสีเตต สารอินทรีย์บางชนิด เช่น แอลกอฮอล์ทั่วไป และเอมีน ถึงแม้จะไม่ละลายพอลิเมอร์นี้ แต่ทำให้พอลิเมอร์นี้เกิดการบวมตัวได้

พอลิเมทิลเมทาคริเลตสามารถทนทานต่อน้ำและสารละลายอินทรีย์ทั่วไปได้เป็นอย่างดี รวมทั้งกรดอ่อน เบสอ่อน และปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (saponification) แต่กรดไฮโดรไซยานิก (HCN) ไฮโดรฟลูออริก (HF) และกรดออกซิไดส์ที่เข้มข้น เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) จะทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์นี้ได้

ดังนั้น พอลิเมอร์ชนิดนี้จึงนิยมใช้เป็นส่วนประกอบของเครื่องไฟฟ้า มากกว่ากึ่งหนึ่งใช้เป็นส่วนประกอบของรถยนต์ เช่น พลาสติกหุ้มไฟหน้า ไฟท้าย ไฟเลี้ยว และหน้าปัดเข็มไมล์ (หรือกิโลเมตร) ประโยชน์การใช้งานอื่น ๆ ได้แก่ ทัศนญาณจรวด เลนส์ หน้าปัดนาฬิกา และเครื่องประดับนาฬิกา เป็นต้น

2.3 การจำแนกประเภทของพอลิเมอไรเซชัน [8]

กระบวนการพอลิเมอไรเซชันนั้นสามารถจำแนกได้เป็น 2 ระบบ ดังนี้

1. ระบบเนื้อเดียวกัน (Homogeneous system)

ระบบพอลิเมอไรเซชันนี้ ทั้งสารตั้งต้นคือ มอนอเมอร์หรือคู่มอนอเมอร์ ตัวทำละลาย (ถ้ามี) สารเร่งปฏิกิริยาหรือสารเริ่มปฏิกิริยา ตลอดจนผลิตภัณฑ์คือ พอลิเมอร์หรือโคพอลิเมอร์สามารถละลายซึ่งกันและกันได้โดยตลอด กระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่จัดเป็นระบบเนื้อเดียวกันได้แก่ พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ (bulk polymerization) และพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization)

2. ระบบเนื้อผสม (Heterogeneous system)

ระบบพอลิเมอไรเซชันนี้เป็นระบบพอลิเมอไรเซชันที่ปรากฏมากกว่าหนึ่งขั้น เกิดจากการที่ สารใดสารหนึ่งหรือมากกว่าไม่สามารถละลายได้ในสารอื่น ๆ ในระบบ เช่น สารเร่งปฏิกิริยาไม่ละลายในตัวทำละลาย ผลิตภัณฑ์หรือพอลิเมอร์ที่ได้ไม่ละลายในตัวทำละลาย หรือในมอนอเมอร์หรือคู่มอนอเมอร์ที่ใช้ เป็นต้น เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเนื้อผสม ได้แก่ พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization) พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) และแบบพอลิเมอร์ตกตะกอนในสารละลาย (precipitation polymerization)

ในอุตสาหกรรมอาจผลิตพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน เช่น พอลิสไตรีน (polystyrene) โดยกระบวนการใดกระบวนการหนึ่งหรือหลายๆ กระบวนการก็ได้ขึ้นอยู่กับความเหมาะสม ค่าใช้จ่าย และจุดประสงค์ในการนำพอลิเมอร์ไปใช้งาน อย่างไรก็ตาม การผลิตพอลิเมอร์ชนิดใดชนิดหนึ่งนั้น มีกระบวนการผลิตที่นิยมใช้มากกว่ากระบวนการอื่นๆ ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 กระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันที่นิยมใช้ในการผลิตพอลิเมอร์ที่สำคัญในทางการค้า [8]

ชนิดพอลิเมอร์	กระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน
พอลิเอไมด์ (polyamides)	บัลก์
พอลิคาร์บอเนต (polycarbonates)	บัลก์
พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (poly(ethylene terephthalate))	บัลก์
พอลิซัลไฟด์ (polysulfides)	แขวนลอย
พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene)	บัลก์
พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (high density polyethylene)	สารละลาย
พอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly(methyl methacrylate))	บัลก์ แขวนลอย
พอลิโพรพิลีน (polypropylene)	สารละลาย
พอลิสไตรีน (polystyrene)	บัลก์ แขวนลอย
พอลิไวนิลแอสีเตต (poly(vinyl acetate))	อิมัลชัน
พอลิไวนิลคลอไรด์ (poly(vinyl chloride))	อิมัลชัน แขวนลอย
พอลิไอโซพรีน (polyisoprene)	สารละลาย

2.3.1 พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (Suspension Polymerization) [8]

พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย อาจเรียกว่าแบบกระจาย (dispersion) หรือพอลิเมอไรเซชันแบบไข่มุกหรือแบบเม็ด (pearl or bead polymerization) กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบนี้จะมีการกระจายมอนอเมอร์เป็นหยดเล็กๆ ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.01- 0.05 เซนติเมตร ในตัวกลางที่ไม่ละลายในมอนอเมอร์ ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นน้ำ การกระจายมอนอเมอร์เป็นหยดเล็กๆ นั้นจะใช้วิธีการกวนอย่างรวดเร็วหรือการปั่นโดยเครื่องปั่น (blender) ควบคู่ไปกับการเติมดิสเพอร์ซแซนต์ (dispersant) หรือสเตบิไลเซอร์ (stabilizer) หรือตัวโพรเทกทีฟคอลลอยด์ (protective colloids) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นสารพอลิเมอร์ที่ละลายในน้ำได้ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol)) เมทิลเซลลูโลส (methyl cellulose) หรือโซเดียมพอลิอะคริเลต (sodium polyacrylate) ซึ่งทำหน้าที่ป้องกันมิให้หยดมอนอเมอร์ต่างๆ ที่กำลังพอลิเมอไรซ์อยู่มีโอกาสรวมตัวกันเป็นหยดใหญ่ ส่วนสารเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้มักเป็นสารที่สามารถละลายได้ในมอนอเมอร์ ซึ่งโดยทั่วไป ได้แก่ สารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น

ข้อดีของกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย คือ มีตัวกลางคอยทำหน้าที่รับและกระจายความร้อนของปฏิกิริยา จึงช่วยขจัดปัญหาการควบคุมอุณหภูมิและความหนืด ซึ่งในระบบนี้ความหนืดจะต่ำตลอดปฏิกิริยา และได้พอลิเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูงเมื่อเทียบกับกรณีของระบบพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน ข้อดีอีกข้อหนึ่งของระบบพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย คือ พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์นั้นจะมีลักษณะเป็นเม็ดตามขนาดของหยดมอนอเมอร์ ซึ่งทำให้สามารถแยกออกได้ง่ายด้วยวิธีการกรองธรรมดา

ข้อเสียของกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย คือ ปฏิกิริยาแปรผันตรงกับความถี่ของการเขย่าหรือกวน อาจเกิดปัญหาการควบคุมอัตราและขนาดของเม็ดพอลิเมอร์ที่ได้ และอาจมีการปนเปื้อนด้วยสเตบิไลเซอร์ได้ง่าย จึงต้องอาจเพิ่มกระบวนการชำระล้างให้มากขึ้น

2.4 กราฟต์โคพอลิเมอร์ (Graft Copolymer) [9,10]

กราฟต์โคพอลิเมอร์เกิดจากการนำมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งมาพอลิเมอไรซ์กับสายโซ่ของมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ซึ่งมอนอเมอร์ชนิดที่สองจะต่อกันเป็นสายโซ่ และเป็นกิ่งของสายโซ่มอนอเมอร์ชนิดแรก ดังแสดงในรูปที่ 2.4 หน่วยของมอนอเมอร์ A ที่เรียงต่อกันแสดงถึงสายโซ่หลัก ในขณะที่หน่วยของมอนอเมอร์ B เป็นสายโซ่กิ่ง และ X เป็นหน่วยของสายโซ่หลักที่ต่ออยู่กับสายโซ่กิ่ง



รูปที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ [9]

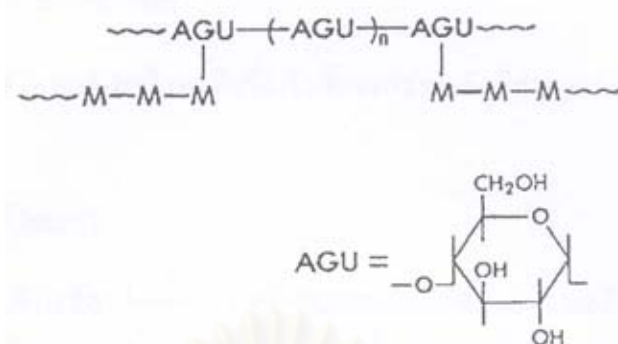
ตัวอย่างที่ง่ายที่สุดของกราฟต์โคพอลิเมอร์ คือ poly(A)-*g*-poly(B) ซึ่งในกรณีนี้สายโซ่หลัก คือ poly(A) ในขณะที่สายโซ่กิ่ง คือ poly(B) ดังนั้น แป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต จึงมีความหมายว่า ในโคพอลิเมอร์นี้มีสายโซ่หลักเป็นสายโซ่โมเลกุลของแป้งข้าวเหนียวและมีสายโซ่กิ่งเป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลต นั่นเอง

ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถริเริ่มด้วยการทำให้เกิดบริเวณที่ว่องไวขึ้นบนสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์และเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ต้องการ ซึ่งโดยมากแล้วจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบฟรีแรดิคัล ทั้งนี้ วิธีการที่ทำให้เกิดอนุมูลอิสระอันเป็นบริเวณที่ว่องไวนั้นมี 2 วิธีด้วยกัน คือ การฉายรังสี และการใช้สารเคมี

2.4.1 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้ง [11]

(Synthesis of starch graft copolymer)

โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งแสดงในรูปที่ 2.5 โดยที่ AGU เป็นตัวแทนของหน่วย แอนไฮโดรกลูโคไพราโนส (anhydroglucopyranose) และ M เป็นหน่วยของมอนอเมอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน



รูปที่ 2.5 กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้ง [11]

กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งสามารถสังเคราะห์ได้โดยการทำให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของแป้ง ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาให้กับไวนิลมอนอเมอร์ สายโซ่กิ่งที่ได้จากการทำปฏิกิริยาจากวิธีนี้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าสายโซ่กิ่งที่ได้จากการริเริ่มโดยการทำให้เกิดประจุบนสายโซ่โมเลกุลของแป้ง ดังนั้น กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้จึงมีการใช้งานอย่างจำกัด

ในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบฟรีเรดิคัล จำนวนหน่วยของ AGU โดยเฉลี่ยในสายโซ่กิ่งที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงหรือความถี่ในการกราฟต์ (grafting frequency) อยู่ในช่วงตั้งแต่หลายร้อยไปจนถึงหลายพันหน่วย ซึ่งความถี่ในการกราฟต์นี้สามารถคำนวณได้จากค่าเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันหรือค่าเปอร์เซ็นต์แอด-ออน (% add-on) และ น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยของสายโซ่กิ่ง สายโซ่กิ่งของกราฟต์โคพอลิเมอร์นี้สามารถแยกออกจากสายโซ่หลักโดยการสลายองค์ประกอบของแป้งให้กลายเป็นน้ำตาลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยการใช้กรดหรือเอนไซม์

ประสิทธิภาพในการกราฟต์ (grafting efficiency) เป็นสิ่งหนึ่งที่ใช้ในการอธิบายถึงการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน เนื่องจากเป็นค่าที่แสดงจำนวนเปอร์เซ็นต์ของพอลิเมอร์ทั้งหมดในสายโซ่กิ่งที่ต่อกับสายโซ่โมเลกุลของแป้ง ยกตัวอย่างเช่น ถ้าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เป็นไฮโมพอลิเมอร์ประมาณครึ่งหนึ่งและเป็นสายโซ่กิ่งของโคพอลิเมอร์ประมาณครึ่งหนึ่ง ดังนั้น ประสิทธิภาพในการกราฟต์จึงมีค่าเท่ากับ 50 เปอร์เซ็นต์ แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการกราฟต์ที่ได้ควรมีค่าสูง เนื่องจากประสิทธิภาพในการกราฟต์ที่มีค่าต่ำ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเพียงการผสมกันทางกายภาพระหว่างแป้งและไฮโมพอลิเมอร์เท่านั้น

2.4.1.1 การริเริ่มด้วยการฉายรังสี (Irradiation Initiation) [12]

ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันที่ริเริ่มด้วยการฉายรังสีสามารถกระทำได้ด้วยวิธีการดังต่อไปนี้

1.) วิธีการกราฟต์โดยตรง

วิธีนี้เป็นรูปแบบที่ง่ายที่สุดโดยมีการฉายรังสีบนพอลิเมอร์ที่มีมอนอเมอร์รวมอยู่ด้วย ในภาวะที่ปราศจากออกซิเจน ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้นหลังจากที่มีอนุมูลอิสระ

ในการเลือกใช้วิธีการริเริ่มโดยการฉายรังสีมีปัจจัยสำคัญจำนวนมากที่ควรพิจารณาถึง กล่าวคือ การฉายรังสีนี้ไม่มีความจำเพาะกับสารชนิดใดชนิดหนึ่ง ดังนั้น จึงต้องพิจารณาไม่เพียงแต่ผลกระทบจากการฉายรังสีบนพอลิเมอร์เท่านั้น แต่ยังรวมไปถึงผลกระทบที่อาจจะเกิดขึ้นกับมอนอเมอร์ ตัวทำละลาย และสารชนิดอื่นที่อยู่ในระบบอีกด้วย นอกจากนี้ ยังควรพิจารณาถึงความไวต่ออัตราการฉายรังสี เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างพอลิเมอร์และมอนอเมอร์ เพราะถ้าสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดการแตกหรือขาดออกจากกัน จะทำให้ได้บล็อกโคพอลิเมอร์ (block copolymer) แทนกราฟต์โคพอลิเมอร์ หรือถ้าเกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุล จะทำให้ได้โครงสร้างที่เป็นร่างแห (network structure) แทน

2.) วิธีการฉายรังสีในอากาศ

วิธีการนี้ฉายรังสีบนพอลิเมอร์ในอากาศหรือในภาวะที่มีออกซิเจนเพื่อสร้างหมู่เปอร์ออกไซด์ก่อน หมู่เปอร์ออกไซด์เหล่านี้มีเสถียรภาพที่ดีและสามารถเก็บพอลิเมอร์ไว้ที่อุณหภูมิต่ำได้ โดยที่ความไวต่อการทำปฏิกิริยายังคงเดิม ถ้ามีการให้ความร้อนในภายหลังในขณะที่มีมอนอเมอร์อยู่ ณ อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส ในภาวะสุญญากาศ หมู่เปอร์ออกไซด์เหล่านี้จึงสลายตัวให้อนุมูลอิสระที่สามารถริเริ่มการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันได้

3.) วิธีการริเริ่มการกราฟต์ด้วยอนุมูลอิสระ (trapped radical)

ผลกระทบของการฉายรังสีบนพอลิเมอร์ คือ การทำให้เกิดอนุมูลอิสระ แม้ว่าอนุมูลอิสระมีความไวสูงมาก แต่ก็สามารถพิสูจน์ได้ว่าสามารถกักอนุมูลอิสระเอาไว้ได้เป็นเวลานาน อาจหลายวันหรือหลายเดือน ในตัวกลางที่หนืดเหมือนพอลิเมอร์ ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน ถ้าพอลิเมอร์มีบางส่วนที่เป็นผลึก ก็สามารถกักอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจากการฉายรังสีได้อย่างแน่นอน เนื่องจากเกิดการเคลื่อนไหวในบริเวณนี้ได้น้อยมาก แต่อย่างไร

ก็ตาม อนุโมลิสระเหล่านี้ยังคงความว่องไวเท่าเดิม ถ้าอนุโมลิสระแพร่ผ่านมายังบริเวณดังกล่าว อนุโมลิสระก็ยังสามารถริเริ่มให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันได้

จากวิธีการริเริ่มปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันโดยการฉายรังสี ได้มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านที่ได้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยวิธีดังกล่าว งานวิจัยที่น่าสนใจมีดังต่อไปนี้

ในปี ค.ศ. 1999 Kiatkamjornwong และคณะ [13] ได้สังเคราะห์แป้งมันสำปะหลังที่กราฟต์ด้วยพอลิสไตรีน (polystyrene, PS) ด้วยเทคนิคการฉายรังสีจากโคบอลต์ (Co-60) ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยการฉายรังสีแกมมาให้แก่ของผสมระหว่างแป้งมันสำปะหลัง สไตรีน และสารละลายเมทานอลด้วยอัตราส่วนตามที่กำหนด กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้นี้ใช้ผสมกับพอลิสไตรีนเพื่อศึกษาถึงการสลายตัวของพลาสติก นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษาถึงคุณลักษณะการกราฟต์ของโคพอลิเมอร์ ได้แก่ ปริมาณไฮโมพอลิเมอร์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ สัดส่วนการกราฟต์ การดำเนินไปของปฏิกิริยา และเปอร์เซ็นต์แอดออน จากผลการทดลองที่ได้ พบว่า เปอร์เซ็นต์-ประสิทธิภาพในการกราฟต์มีค่าสูงสุด คือ 62.2 เปอร์เซ็นต์

ต่อมาในปี ค.ศ. 2000 Kiatkamjornwong และคณะ [14] ได้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของอะคริลาไมด์ (acrylamide) และ กรดอะคริลิก (acrylic acid) กับแป้ง ด้วยการฉายรังสีแกมมา โดยศึกษาถึงผลของตัวแปรต่าง ๆ คือ อัตราส่วนของปริมาณอะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิก ปริมาณของกรดไนตริก (nitric acid) และกรดมาเลอิก (maleic acid) ที่ใช้เป็นสารเติมแต่ง ศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลต่อการดูดซับน้ำของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ถูกสะพอนิฟายด์ (saponified graft copolymer) จากผลการทดลองพบว่า กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งกับอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิกนั้นมีการดูดซับน้ำสูงกว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งกับอะคริลาไมด์หรือกรดอะคริลิกเพียงอย่างเดียว โดยที่อัตราส่วนของปริมาณอะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิก 70:30 และ 50:50 กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้มีความเป็นรูพรุนสูงกว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์อัตราส่วนอื่น

หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2001 Kiatkamjornwong และคณะ [15] ได้ศึกษาถึงการดัดแปรแป้งมันสำปะหลังด้วยปฏิกิริยาเคมีเพื่อนำไปผสมกับพอลิเอทิลีนในการเตรียมพลาสติกที่ย่อยสลายได้ โดยการกราฟต์กรดอะคริลิก (acrylic acid) ลงบนแป้งมันสำปะหลังด้วยการฉายรังสี จากนั้น นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับพอลิเอทิลีน-ไกลคอล 4000 [poly(ethylene glycol) 4000] และโพรพิลีนออกไซด์ (propylene oxide) แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคเอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปี (NMR spectroscopy) และการวัดมุมสัมผัส (contact angle) จากนั้น จึงผสมแป้งมันสำปะหลังดัดแปรนี้กับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) เพื่อศึกษาถึงสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน

และการสลายตัว จากผลการทดลองที่ได้ พบว่า การผสม LDPE กับแป้งดัดแปรให้สมบัติ เหมือนกับการผสม LDPE กับเอทิลีน-บิส-สเตียราไมด์แว็กซ์ (ethylene-bis-stearamide wax) ใน ด้านความสามารถในการเปียกบนพื้นผิว สมบัติความทนแรงดึง และความแข็ง แต่มีการสลายตัว ในดินที่ดีกว่าซึ่งเป็นผลมาจากการดูดซึมน้ำที่สูงกว่า

ในปี ค.ศ. 2002 Zhai และคณะ [16] ได้เตรียมชุดของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol), PVA)/แป้งผสมกับไฮโดรเจล (hydrogels) ด้วยการฉายรังสีแกมมาและลำอิเล็กตรอนที่ อุณหภูมิห้อง จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณสารที่ใช้ อัตราส่วนของปริมาณสารที่ใช้ และ ปริมาณของแป้งที่ผสมมีผลต่อสมบัติของไฮโดรเจลที่ได้ และยังมีพบว่าความแข็งแรงของเจล เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดหลังจากเติมแป้งในไฮโดรเจลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ แต่สมบัติการบวม ตัวลดลงเล็กน้อยอันเป็นผลมาจากการที่แป้งมีสมบัติชอบน้ำต่ำ และเพื่ออธิบายถึงผลของ องค์ประกอบของแป้งที่มีต่อสมบัติของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์/แป้งผสมกับไฮโดรเจลเช่นเดียวกับกลไกการเกิดการผสมระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ / แป้งและไฮโดรเจลด้วยการฉาย รังสี จึงได้ผสมองค์ประกอบทั้ง 2 ชนิด คือ อะไมโลสและอะไมโลเพกติน ตามลำดับ กับพอลิไวนิล- แอลกอฮอล์ เพื่อเตรียมไฮโดรเจล จากผลการทดลองพบว่า อะไมโลสเป็นองค์ประกอบสำคัญที่มี อิทธิพลต่อสมบัติของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์/แป้งผสมกับไฮโดรเจล และจากฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม- อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectra) เทอร์โมแกรม (thermogram) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (thermogravimetric analysis, TGA) และดิฟเฟอเรนเชียล- สแกนนิ่งแคลอริเมตรี (differential scanning calorimetry, DSC) ของเจลที่เตรียมได้ แสดงให้เห็น ว่า นอกจากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยการฉายรังสี แล้ว ยังมีการกราฟต์ระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และโมเลกุลของแป้งอีกด้วย

ในปีเดียวกัน Kiatkamjornwong และคณะ [17] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยากราฟต์- โคพอลิเมอร์ระหว่างอะคริลาไมด์ (acrylamide) และกรดมาเลอิก (maleic acid) บน แป้งมันสำปะหลังด้วยการฉายรังสีแกมมา โดยได้มีการศึกษาถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยา เช่น ปริมาณสารที่ใช้ สัดส่วนระหว่างมอนอเมอร์และแป้งมันสำปะหลัง และปริมาณกรดมาเลอิก โคพอลิเมอร์ระหว่างแป้งมันสำปะหลังที่กราฟต์ด้วยพอลิอะคริลาไมด์และกรดมาเลอิก (poly[acrylamide-co-(maleic acid)]) แสดงถึงสมบัติการเป็นพอลิเมอร์ที่เป็นตัวดูดซับ (superabsorbent polymer) การเติมกรดไคโปรติก 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดมาเลอิกลงในของผสมที่เกิดปฏิกิริยา ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งที่ถูกสะพานิฟายด์ซึ่งมีการดูดซึมน้ำในน้ำกลั่นที่มีปริมาณสูงถึง 2,256 กรัม/กรัม ของน้ำหนักแห้ง นอกจากนี้ สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ที่เป็นตัวดูดซับยังแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างความพูน โครงสร้างที่เป็นร่างแห และปริมาณการดูดซึม

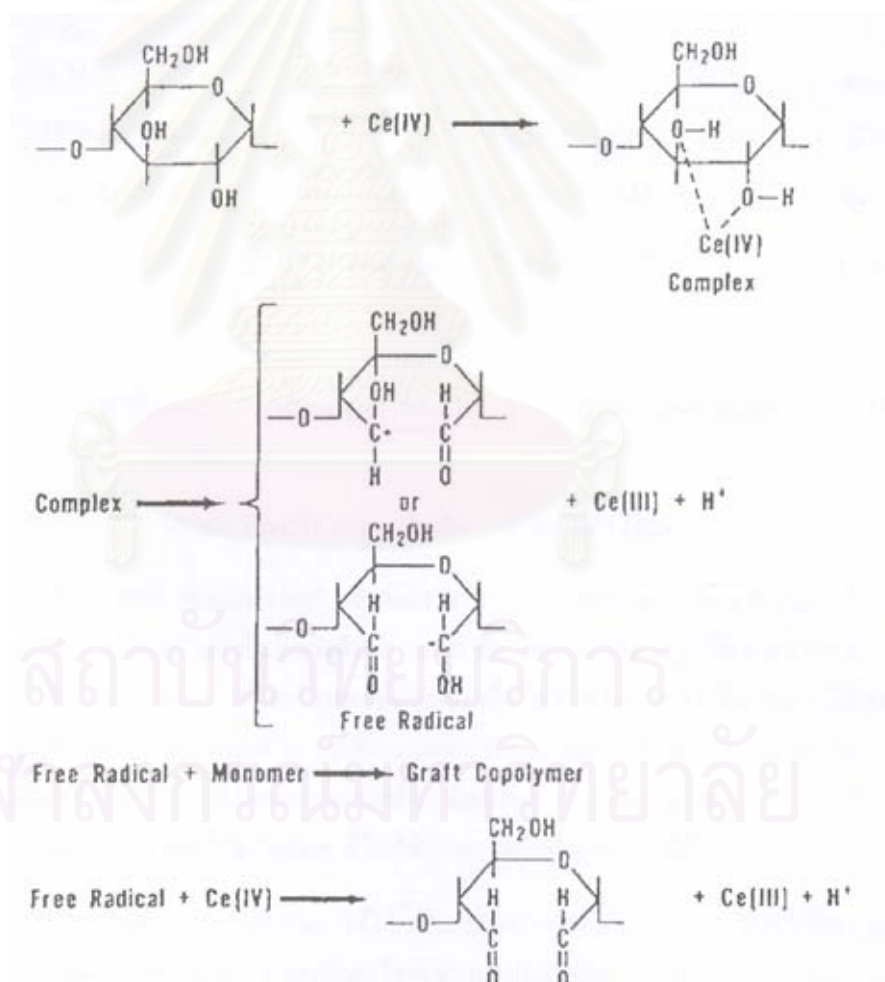
2.4.1.2 การริเริ่มด้วยการใช้สารเคมี (Chemical Initiation)

นอกจากการริเริ่มด้วยการฉายรังสีแล้ว การทำให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่หลักของแป้งยังสามารถทำได้ด้วยการใช้สารเคมี การกราฟต์โวนิลมอนอเมอร์ลงบนแป้งซึ่งริเริ่มด้วยการใช้สารเคมีประสบผลสำเร็จจากการใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาอนุมูลอิสระหลายชนิด ดังต่อไปนี้

1.) การริเริ่มด้วยซีริกไอออน (ceric ions)

ซีริกไอออนนับว่าเป็นสารเคมีที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายมากที่สุด คือ ปฏิกิริยาระหว่างแป้งกับเกลือซีริก เช่น ซีริกแอมโมเนียมไนเตรต (CAN) เป็นต้น

กลไกการเกิดปฏิกิริยานี้แสดงถึงการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งที่ริเริ่มด้วยซีริกไอออน



รูปที่ 2.6 กลไกการกราฟต์โดยการริเริ่มด้วยซีริกไอออน [11]

หลังจากที่เริ่มเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแบ่งและซีริกแล้ว ซีริกไอออน (Ce^{4+}) จะรีดิวซ์กลายเป็นซีรัส (Ce^{3+}) อะตอมของไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดซ์ และเกิดอนุมูลอิสระขึ้นบนสายโซ่โมเลกุลของแบ่งซึ่งทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์และเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เชนขึ้น หรืออาจเกิดปฏิกิริยากับซีริกไอออนก็ได้

ในปี 1997 Athawale และคณะ [18] ได้ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลต (methyl methacrylate, MMA) เอทิลเมทาคริเลต (ethyl methacrylate, EMA) และ เอ็น-บิวทิลเมทาคริเลต (n-butyl methacrylate, BMA) โดยใช้ CAN เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา พบว่าประสิทธิภาพในการกราฟต์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเริ่มปฏิกิริยาและมอนอเมอร์ ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา โดยพบว่า เมื่อความยาวสายโซ่โมเลกุลของหมู่แอลคิลเพิ่มขึ้นจาก MMA เป็น BMA มีความสัมพันธ์กับความว่องไวซึ่งเรียงตามลำดับได้ดังต่อไปนี้ $MMA > EMA > BMA$

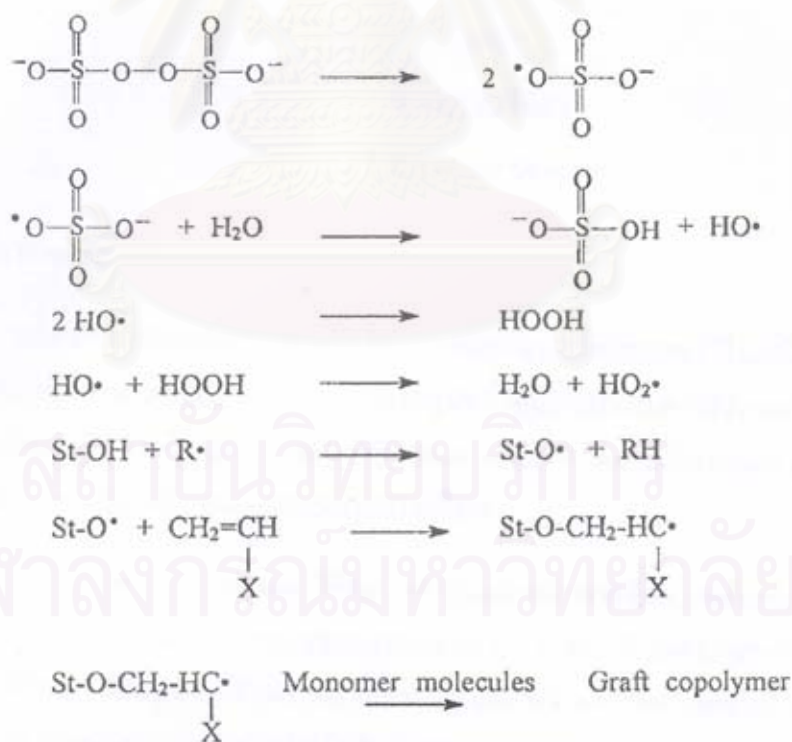
ต่อมาในปี ค.ศ. 1998 Athawale และคณะ [19] ได้ศึกษาถึงการกราฟต์กรดอะคริลิก (acrylic acid, AA) บนเม็ดแบ่งข้าวโพด โดยใช้ซีริกไอออนเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ในตัวกลางที่เป็นน้ำและในบรรยากาศไนโตรเจน ซึ่งได้ศึกษาถึงความเข้มข้นของซีริกไอออน ความเข้มข้นของ AA อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และสัดส่วนของสารต่อของเหลวในการกราฟต์ในรูปของเปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ และเปอร์เซ็นต์แอตทอนที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา พบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา คือ ปริมาณ (AA) = 0.2775 โมลต่อลิตร ปริมาณ CAN = 0.004 โมลต่อลิตร เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 240 นาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยมีสัดส่วนของสารต่อของเหลว คือ 1:10 และพบว่าผลึกของแบ่งลดลงอันเป็นผลมาจากการกราฟต์ นอกจากนี้ การกราฟต์ AA ยังส่งผลต่อสมบัติทางความร้อนของแบ่งอีกด้วย และจากอิเล็กตรอนสแกนนิ่งไมโครกราฟ (scanning electron micrograph) ทำให้สามารถสรุปได้ว่า การกราฟต์มีความสำคัญต่อปรากฏการณ์บนพื้นผิว

ในปีเดียวกัน Choi และคณะ [20] ได้ศึกษาถึงสมบัติการย่อยสลายด้วยแสงของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไวนิลคีโตนกับแบ่ง โดยใช้ CAN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งได้ศึกษาถึงคุณลักษณะการกราฟต์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) ศึกษาสมบัติทางความร้อนโดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (TGA) ศึกษาถึงสมบัติการย่อยสลายต่อแสง UV ในช่วงความเลขวัดคลื่น 3700-6400 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งจากผลการทดลอง พบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์มีสมบัติในการย่อยสลายด้วยแสงเพิ่มมากขึ้นเนื่องมาจากการมีหมู่คาร์บอนิลภายในโครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์

ในปี 2000 Athawale และคณะ [21] ได้ศึกษาถึงการกราฟต์เมทาคริลไนไตรล์ (methacrylonitrile, MAN) บนแป้งข้าวโพดแห้ง โดยใช้ CAN เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ในตัวกลางที่เป็นน้ำ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากผลการทดลอง พบว่า เปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของมอนอเมอร์และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา รวมทั้งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเริ่มปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้ โดยไม่ตรวจพบการกราฟต์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 45 องศาเซลเซียส และยังพบว่าการกราฟต์ MAN บนแป้งไม่เปลี่ยนแปลงเสถียรภาพทางความร้อนของแป้ง และบริเวณที่เป็นผลึกของแป้งก็เกี่ยวข้องกับกราฟต์เช่นกัน โดยจากอิเล็กตรอนสแกนนิ่งไมโครกราฟแสดงให้เห็นถึงชั้นหนาของพอลิเมอร์ที่เคลือบด้วย PMAN ที่กราฟต์บนพื้นผิวของแป้ง

2.) การริเริ่มด้วยหมู่เปอร์ซัลเฟต (persulfate groups)

โดยทั่วไป สารเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน คือ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (PPS) และแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายเปอร์ซัลเฟตที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายจะเกิดการสลายตัวให้ซัลเฟตเรดิคัลแอนไอออนและอนุมูลอิสระชนิดอื่น กลไกการกราฟต์แสดงได้ดังนี้



Where St-OH = starch, R• = HO• and HO₂•

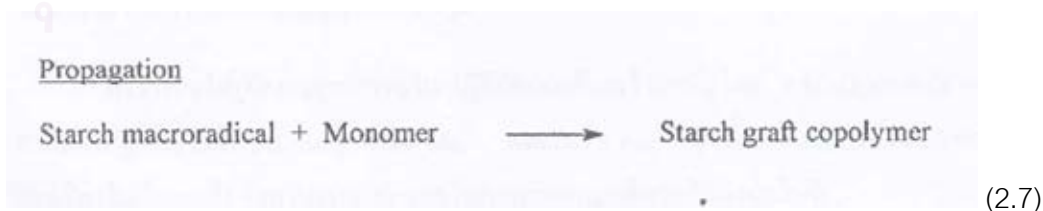
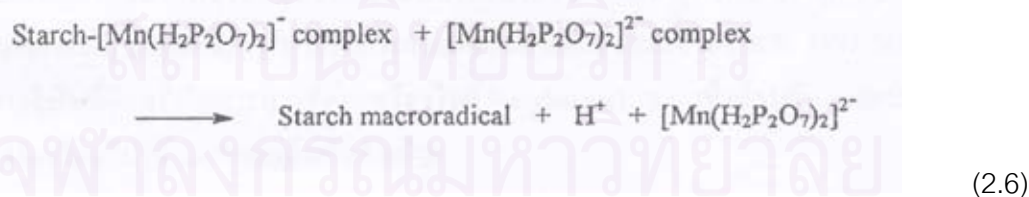
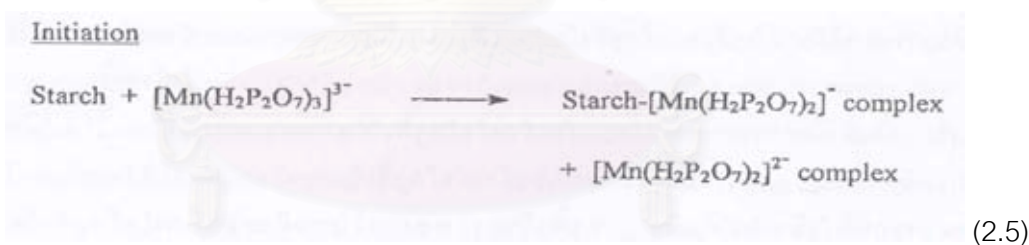
รูปที่ 2.7 กลไกการกราฟต์โดยการริเริ่มด้วยหมู่เปอร์ซัลเฟต [10]

ในปี ค.ศ. 2002 Cho และคณะ [22] ได้ศึกษาถึงการกราฟต์สไตรีนบนแป้งข้าวโพดด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) โดยใช้ PPS เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ใช้โซเดียมโดเดซิลเบนซีนซัลโฟเนต (sodium dodecylbenzenesulfonate) เป็นสารอิมัลซิฟาย (emulsifier) และใช้เตตระเอทิลไทอูรัมไดซัลไฟด์ (tetraethylthiuram disulfide) เป็นสารแลกเปลี่ยนสายโซ่ (chain transfer agent) พบว่า เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารอิมัลซิฟายเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้น แต่เมื่อความเข้มข้นของสารแลกเปลี่ยนสายโซ่เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ลดลง น้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีนที่กราฟต์บนแป้งข้าวโพดแสดงถึงความสัมพันธ์กับตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์

3.) การริเริ่มด้วยแมงกานีสไอออน (manganese ions)

สารเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันระหว่างไวนิลมอนอเมอร์และแป้ง คือ Mn^{3+} (ได้แก่ แมงกานิกไพโรฟอสเฟต (manganic pyrophosphate)) และ Mn^{4+} (ได้แก่ MnO_2 จาก โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (potassium permanganate) ในกรด)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งที่ใช้แมงกานีสไอออนเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา [10]



Termination



(2.8)

การเริ่มปฏิกิริยาด้วย Mn^{4+} สามารถทำได้โดยการจุ่มแบ่งในสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) เพื่อทำให้เกิดการสะสมของ MnO_2 เมื่ออยู่ในภาวะที่เป็นกรด MnO_2 จึงเข้าทำปฏิกิริยากับกรดและให้อนุมูลอิสระออกมา โดยอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นนี้แตกต่างกันออกไปตามชนิดและธรรมชาติของกรดที่ใช้ กลไกการริเริ่มเริ่มจากการเกิดแมโครเรดิคัล (macroradical) ของแบ่งซึ่งได้จากการดึงอะตอมของไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลของแบ่ง แมโครเรดิคัลของแบ่งนี้เกิดปฏิกิริยาแบบเติมที่ตำแหน่งพันธะคู่ของไวนิลมอนอเมอร์ทำให้เกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างมอนอเมอร์ แบ่ง และอนุมูลอิสระที่สามารถริเริ่มการเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ การเติมโมเลกุลของมอนอเมอร์อย่างต่อเนื่องบนสายโซ่โมเลกุล ทำให้เกิดการกราฟต์ขึ้น การสิ้นสุดปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยาควบคู่ (coupling) การเข้าทำปฏิกิริยากับสารเริ่มปฏิกิริยา และ/หรือการแลกเปลี่ยนสายโซ่

ในปี ค.ศ. 1994 Gao และคณะ [23] ศึกษาปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันระหว่างแบ่งและเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ที่ใช้แมงกานิกไพโรฟอสเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า แมงกานิกไพโรฟอสเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ เปอร์เซนต์การกราฟต์ประสิทธิภาพในการกราฟต์ และอัตราการกราฟต์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเริ่มปฏิกิริยา มอนอเมอร์ และแบ่ง รวมทั้งเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา จากคุณลักษณะของแบ่งที่กราฟต์ด้วย PMMA พบว่า ไม่ได้มีเพียงแต่ส่วนอสัณฐานเท่านั้นที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน แต่ยังรวมไปถึงส่วนที่เป็นผลึกด้วย

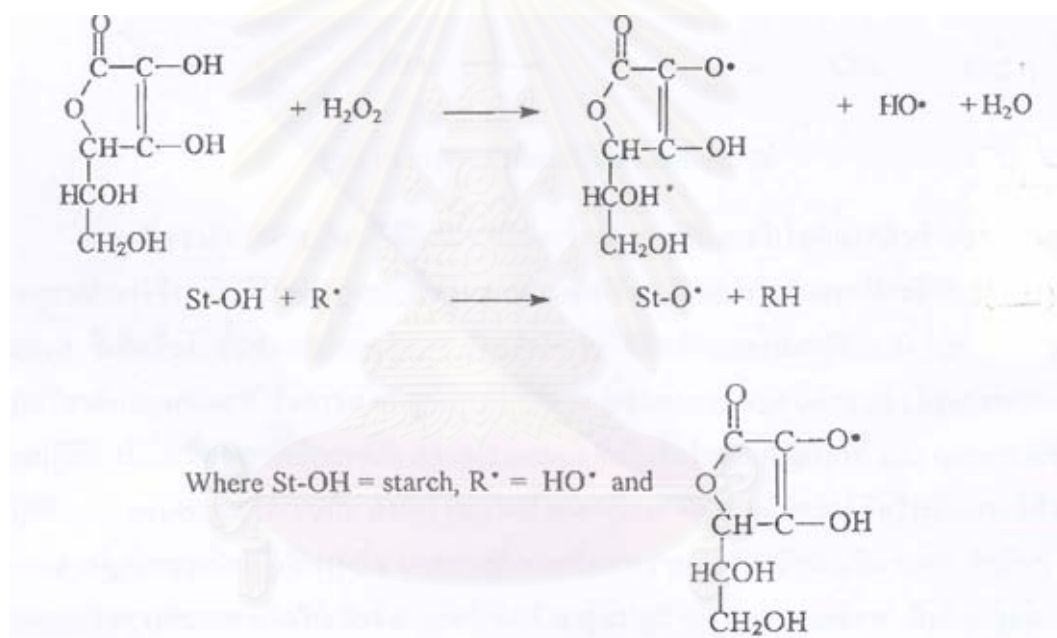
ในปี ค.ศ. 1995 Mostafa [24] ได้ใช้ $KMnO_4$ /กรดซิตริกเป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันของกรดเมทาคริเลตบนแบ่งและแบ่งที่ถูกไฮโดรไลซ์ ด้วยวิธีการกราฟต์ทำให้สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลสายโซ่หลักของแบ่งและหมู่แทนที่ได้ จากผลการทดลองพบว่า เปอร์เซนต์ ความสามารถในการละลายของแบ่งที่ถูกไฮโดรไลซ์ลดลง เมื่อเปอร์เซนต์การกราฟต์เพิ่มขึ้น หรืออีกนัยหนึ่งคือ โคพอลิเมอร์ที่เป็นอนุพันธ์ของแบ่งที่ถูกไฮโดรไลซ์เป็นสารลงแบ่ง (sizing agents) ที่ดีกว่าแบ่ง ในขณะที่แบ่งที่ถูกไฮโดรไลซ์มีสมบัติอยู่ระหว่างแบ่งทั้ง 2 ชนิด

ในปี ค.ศ. 1998 Gao และคณะ [25] ได้ศึกษาปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันของแบ่งและ acrylonitrile (AN) โดยใช้ $KMnO_4$ เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา จากผลการทดลองที่ได้พบว่า ตัวแปร

ต่าง ๆ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารเริ่มปฏิกิริยา มอนอเมอร์ แป้ง และกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันและส่วนประกอบของกราฟต์โคพอลิเมอร์ นอกจากนี้ ยังมีการชี้ให้เห็นว่า KMnO_4 ซึ่งเป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่มีราคาถูกสามารถใช้แทนเกลือ Ce^{4+} ได้ในการผลิตแป้งที่กราฟต์ด้วย PAN ซึ่งเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตสารดูดความชื้น

4.) การริเริ่มด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์-กรดแอสคอบิก (hydrogen peroxide-ascorbic acid) [26]

วิธีการนี้กรดแอสคอบิกจะทำหน้าที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยา (accelerator) ให้แก่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.8 กลไกการริเริ่มปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์-กรดแอสคอบิก [26]

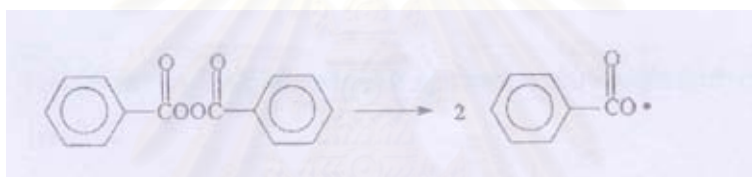
จากนั้นปฏิกิริยาเติบโตและปฏิกิริยาสิ้นสุดจึงเกิดขึ้นตามลำดับ

5.) การริเริ่มด้วยเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide)

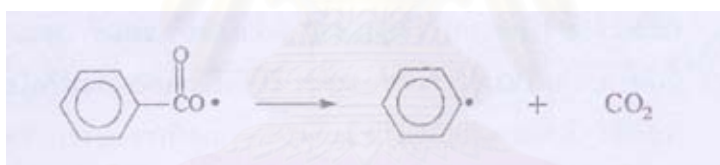
เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide, BPO) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่มีกลไกในการการริเริ่มปฏิกิริยา เกี่ยวข้องกับการแตกตัวโดยใช้ความร้อน แม้ว่ามีสารเริ่มปฏิกิริยาเพียงไม่กี่ชนิดที่มีพลังงานในการแตกตัวอยู่ในช่วงที่เหมาะสมต่อการใช้งาน อันได้แก่

สารประกอบที่มีพันธะ O-O S-S และ N-O แต่สารเริ่มปฏิกิริยาชนิดสารประกอบเปอร์ออกไซด์ก็เป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางมาก เนื่องจากสารเริ่มปฏิกิริยาชนิดอื่นมักหาได้ยากและไม่มีเสถียรภาพที่ดีพอ

BPO เป็นผลึกของแข็งสีขาว มีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 103-105 องศาเซลเซียส ถ้าให้ความร้อนแก่ BPO จนอุณหภูมิสูงกว่า 105 องศาเซลเซียส อาจเกิดการระเบิดได้ BPO สามารถละลายน้ำได้เล็กน้อย แต่สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ BPO เป็นไดอะซิลเปอร์ออกไซด์ (diacylperoxide) ชนิดหนึ่ง มีสูตรโครงสร้างเป็น $RC(O)OO(O)CR$ ซึ่งเริ่มเกิดการแตกตัว ณ ตำแหน่งของพันธะออกซิเจน-ออกซิเจน โดย BPO เกิดการแตกพันธะแบบ β (β -scission) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 โดยมีค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่ 1 เป็น $1 \times 10^{14} e^{-29,900/RT}$ วินาที⁻¹



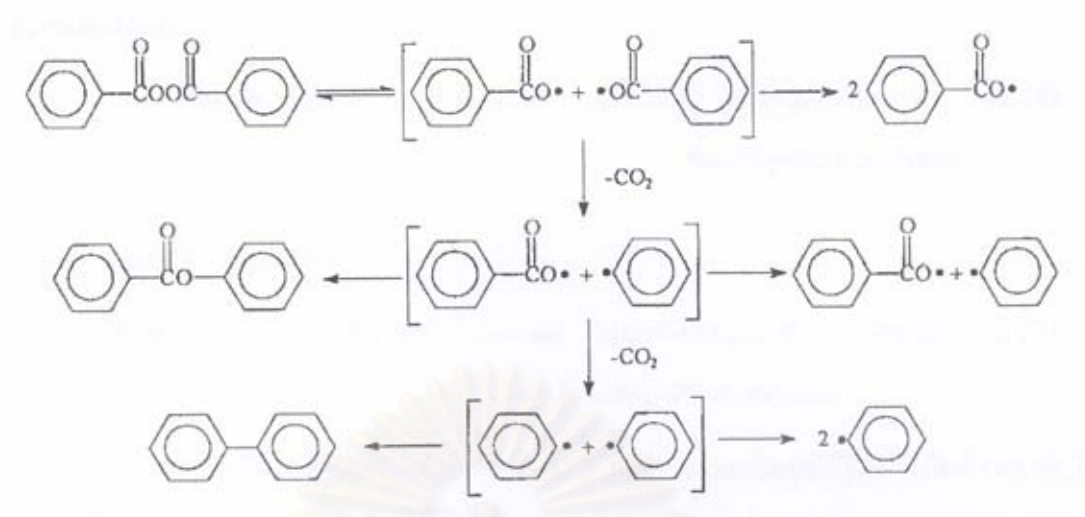
(2.9)



(2.10)

รูปที่ 2.9 การแตกตัวของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ [27]

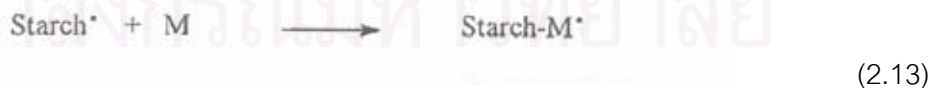
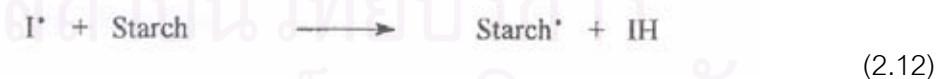
ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ชี้ให้เห็นว่า BPO เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อนซึ่งสามารถนำมาใช้งานได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียส โดยเบนโซอิลออกซีแรดิคัล (benzoyloxy radical) ที่เกิดขึ้นในขั้นต้นสามารถเกิดการแตกตัวต่อไปได้อีก ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 2.10 ก่อนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.10 นี้ส่งผลกระทบต่ออัตราเร็วโดยรวมของการเกิดปฏิกิริยารวม เนื่องจากฟีนิลแรดิคัล (phenyl radical) ที่เกิดขึ้นในเกิดปฏิกิริยาที่ 2.10 ก็สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ได้เช่นกัน ดังนั้น เบนโซอิลออกซีแรดิคัลและฟีนิลแรดิคัลจึงเป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่มีความสำคัญต่อการเริ่มปฏิกิริยา นอกจากนี้ การเกิดการรวมตัวกันกลับมาเป็น BPO ยังเกิดขึ้นได้น้อยมากในสารละลาย (เกิดได้เพียง 4 เปอร์เซ็นต์ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส) ดังนั้น ในภาวะที่มีสารที่มีความว่องไว เช่น มอนอเมอร์ เป็นต้น ผลลัพท์ส่วนใหญ่ที่ได้จากการแตกตัวจึงเป็นอนุมูลอิสระ



รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาการแตกตัวโดยรวมของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ [27]

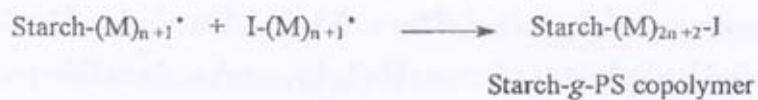
ในปี ค.ศ. 2001 วีรเดช กীরตธนวิทย์ [28] ศึกษาปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันระหว่างแป้งมันสำปะหลังและสไตรีนมอนอเมอร์ โดยใช้ BPO เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นน้ำ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ อัตราส่วนระหว่างปริมาณแป้งและมอนอเมอร์ ปริมาณและความบริสุทธิ์ของ BPO วิธีการผสม อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยพบว่า ภาวะที่เหมาะสม คือ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 2 ชั่วโมง โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังต่อไปนี้

Initiation:

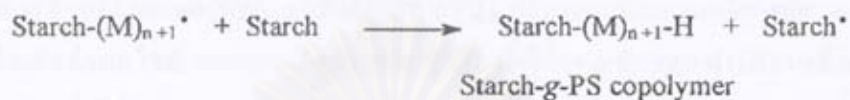


Propagation:



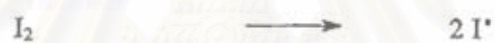
Termination:

(2.15)

Chain Transfer Reaction:

(2.16)

นอกจากการเกิดปฏิกิริยาข้างต้นแล้ว ในระบบยังสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์เป็น โสโมพอลิสไตรีน (homopolystyrene) ได้อีกด้วย

Initiation:

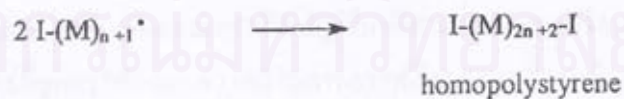
(2.17)



(2.18)

Propagation:

(2.19)

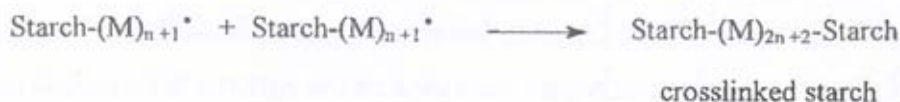
Termination:

(2.20)

Chain Transfer Reaction:

(2.21)

นอกจากนี้ ปฏิกิริยาสิ้นสุดที่เกิดขึ้นยังสามารถให้ผลิตภัณฑ์เป็นแป้งที่เกิดการเชื่อมขวางได้ ดังแสดงในสมการต่อไปนี้



(2.22)

ในปี ค.ศ. 2003 ประพนอม ไททอง [1] ได้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้ BPO เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในตัวอย่างที่เป็นน้ำ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ทั้งนี้ได้มีการศึกษาถึงผลของปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อคุณลักษณะการกราฟต์ พบว่า ภาวะที่เหมาะสม คือ เมื่อใช้ปริมาณแป้งมันสำปะหลังและเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์อย่างละ 5 กรัม ปริมาณ BPO 0.1 กรัม และเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ซึ่งกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้นี้มีค่าเปอร์เซ็นต์แอดออน 25.00 เปอร์เซ็นต์ การดำเนินไปของปฏิกิริยา 81.40 เปอร์เซ็นต์ การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต 54.30 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ 45.70 เปอร์เซ็นต์ สัดส่วนการกราฟต์ 37.20 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณผลิตผล 95.54 เปอร์เซ็นต์

ต่อมาในปี ค.ศ. 2004 รัชพงศ์ หอทิมาวารกุล และคณะ [29] ได้เพิ่มปริมาณการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้ BPO เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในตัวอย่างที่เป็นน้ำ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ภาวะที่เหมาะสม คือ ปริมาณแป้งมันสำปะหลัง 5 กรัม ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม ปริมาณ BPO 0.1 กรัม และเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 3 ชั่วโมง เพื่อศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดนี้ในเชิงอุตสาหกรรม ผลการทดลองที่ได้ พบว่า ออกซิเจนและการเพิ่มปริมาณการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อคุณลักษณะการกราฟต์และสมบัติทางความร้อน ดังนั้น จึงอาจกล่าวได้ว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถผลิตได้ในเชิงอุตสาหกรรมโดยใช้ภาวะดังกล่าว

2.4.2 การกราฟต์ PMMA บนพอลิเมอร์ชนิดอื่น (Grafting of PMMA onto Various Polymers)

PMMA เป็นไวนิลพอลิเมอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเมอร์หลายชนิด นอกจากโครงการวิจัยนี้แล้ว ยังมีงานวิจัยอื่นที่ทำการศึกษาปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของ PMMA ดังรายงานต่อไปนี้

ในปี ค.ศ. 1996 Keles และคณะ [30] ศึกษาปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างเมทิลเมทาคริเลต (MMA) และเจลาติน (gelatin) โดยใช้ BPO เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นน้ำ ณ อุณหภูมิในช่วง 65-90 องศาเซลเซียส โดยได้มีการศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์และสารเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อการกราฟต์ พบว่า การกราฟต์เกิดได้สูงสุดเมื่อใช้ความเข้มข้นของ BPO เป็น 0.20×10^{-2} โมล/ลิตร ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส พบว่า เสถียรภาพทางความร้อนของเจลาตินเพิ่มขึ้นอันเป็นผลมาจากการกราฟต์ นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษาสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปของเจลาตินที่กราฟต์ด้วย PMMA เช่น ความหนาแน่น การดูดซึมความชื้น และการดูดซึมน้ำ เป็นต้น

ต่อมาในปี ค.ศ. 2000 Bianchi และคณะ [31] ศึกษาการกราฟต์ MMA บนเซลลูโลสที่ดัดแปรด้วยเมทาคริเลต (methacrylate-modified cellulose, CEMA) โดยใช้อะโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ (azobisisobutyronitrile, AIBN) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้นผ่านกระบวนการ 2 ขั้นตอนที่อุณหภูมิต่างกัน 3 อุณหภูมิในช่วง 40-70 องศาเซลเซียส โดยได้มีการศึกษาปริมาณผลิตภัณฑ์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพในการกราฟต์ซึ่งสัมพันธ์กับภาวะที่ใช้รวมถึงตัวแปรที่มีผลต่อการกราฟต์และประสิทธิภาพในการกราฟต์ นอกจากนี้ ยังได้มีการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของ PMMA ที่กราฟต์อยู่บนเซลลูโลส ไฮโดรพอลิเมทิลเมทาคริเลต และสายโซ่กิ่งของ CEMA เพื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้

ในปี ค.ศ. 2004 Peng และคณะ [32] ได้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติโดยนายรังสีแกมมาเพื่อเป็นริเริ่มปฏิกิริยา โดยได้ศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ อัตราการใช้รังสีแกมมาซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ จากผลการทดลอง พบว่าการยึดติดระหว่างผิวของยางธรรมชาติและพอลิเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มมากขึ้น

ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน แต่ในโครงการวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งข้าวเหนียวและเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้ BPO เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 วัตถุดิบ สารเคมี และอุปกรณ์

3.1.1 วัตถุดิบและสารเคมี

1. แป้งข้าวเหนียว (glutinous starch)

แป้งข้าวเหนียวที่ใช้ในการทดลองได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ไทยวา จำกัด โดยนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้น จากนั้นเก็บในเดซิเคเตอร์ (desiccator) ก่อนนำไปใช้ในการสังเคราะห์

2. เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ (MMA monomer)

เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ของ Fluka ซึ่งเป็นเกรดทางการค้า โดยเก็บไว้ ณ อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

3. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide, BPO)

BPO เป็นเกรดในการวิเคราะห์ของ BDH Limited Poole England

4. แอซีโตน (acetone)

แอซีโตน เป็นเกรดในการวิเคราะห์ของ Merck

5. กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, HCl) 36.5-38.0 เปอร์เซ็นต์

HCl เป็นเกรดรีเอเจนต์ที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ของ Mallinckrodt Baker, Inc.

6. เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF)

THF เป็นเกรดในการวิเคราะห์ ของ Lab Scan

7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH)

NaOH มีลักษณะเป็นเม็ดและเป็นเกรดรีเอเจนต์ที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ของ Ajax Finechem

สารเคมีต่างๆ ที่นำมาใช้นั้น นำมาใช้โดยไม่มีการทำให้บริสุทธิ์อีก

3.1.2 อุปกรณ์

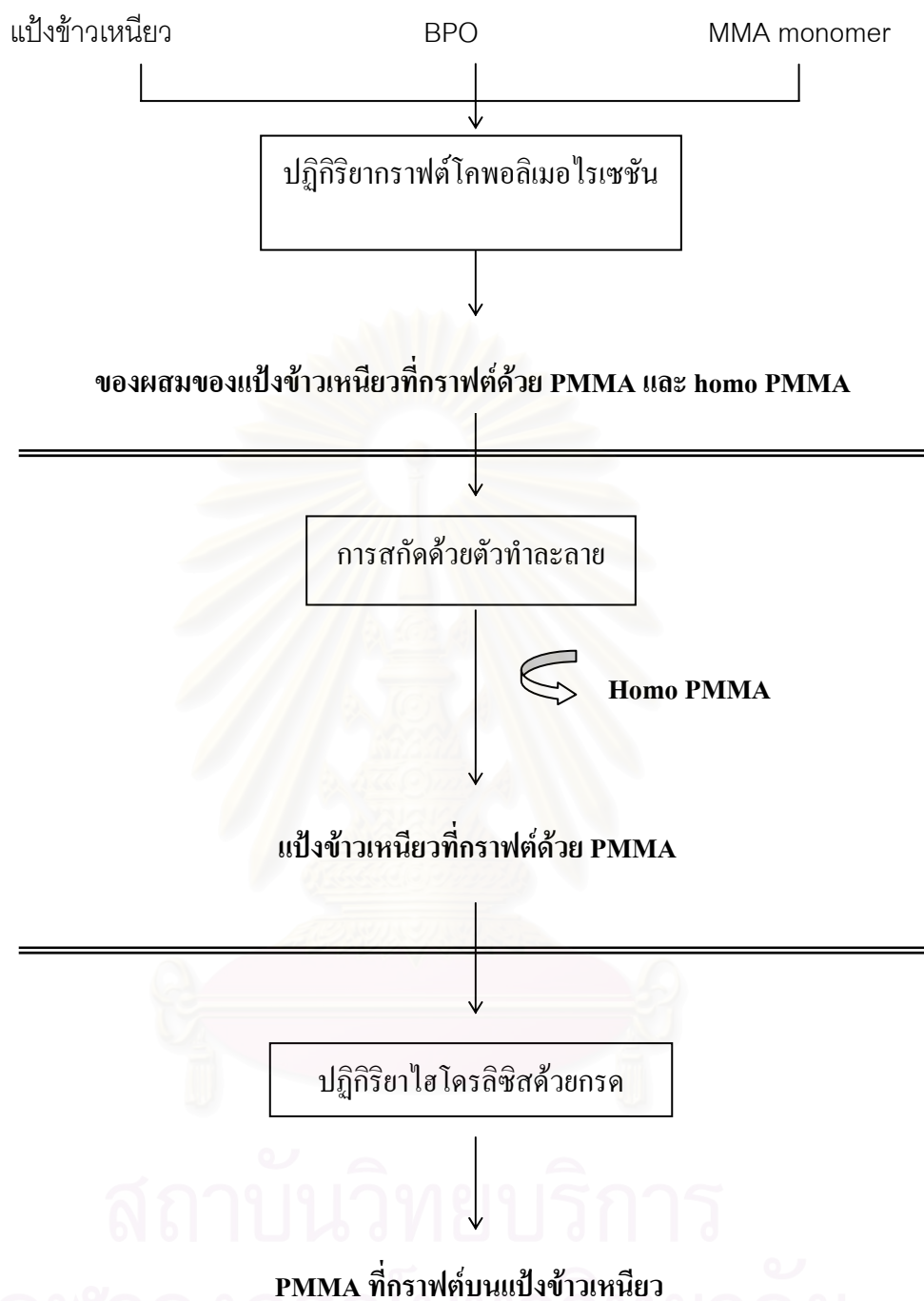
1. เครื่องแก้ว
2. ชุดอุปกรณ์สกัดซอกซ์เลต (soxhlet extractor)
3. เครื่องให้ความร้อน (heating mantle)
4. แท่งกวนโลหะ (mechanical stirrer)
5. เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
6. เดซิเคเตอร์ (desiccator)

3.2 การสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง

1. เติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตรลงในขวดสี่คอขนาด 500 มิลลิลิตร ซึ่งวางอยู่บนเครื่องให้ความร้อน พร้อมทั้งต่อเข้ากับแท่งกวนโลหะ คอนเดนเซอร์ และเทอร์โมมิเตอร์ แล้วจึงกวนด้วยความเร็ว 320 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน
2. เติมนีลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม จากนั้นกวนต่อเป็นเวลา 10 นาที
3. เติมนสารละลายเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.1 กรัมในแอซีโตน 10 มิลลิลิตร ลงในของผสม และกวนต่อเป็นเวลา 10 นาที
4. เพิ่มอุณหภูมิเป็น 80 องศาเซลเซียส และควบคุมอุณหภูมิให้คงที่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลง ทิ้งของผสมไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นนำของผสมที่ได้ไปเทลงในเมทานอลที่มากเกินพอ แล้วนำไปกรองเอาตะกอนที่ได้
6. ล้างตะกอนที่ได้ด้วยเมทานอล และนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์

3.3 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์นี้สามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนด้วยกัน คือ การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน เป็นการกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) บนสายโซ่โมเลกุลของแป้ง การสกัดด้วยตัวทำละลาย เพื่อกำจัดไฮโดรพอลิเมทิลเมทาคริเลต (Homo PMMA) ที่เกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ และ การทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสด้วยกรด เพื่อแยกสายโซ่กิ่งของ PMMA ออกจากสายโซ่หลักที่เป็นแป้งข้าวเหนียว ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต

3.3.1 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ (Graft Copolymerization)

1. เติมน้ำกลั่น 90 มิลลิลิตร ลงในขวดสีคอกขนาด 500 มิลลิลิตร ซึ่งวางอยู่บนเครื่องให้ความร้อน พร้อมทั้งต่อเข้ากับแท่งกวนโลหะ คอนเดนเซอร์ และเทอร์โมมิเตอร์ แล้วจึงทำการกวนด้วยความเร็ว 320 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
2. เติมน้ำแข็งแห้งเหี่ยวลงในขวดสีคอก แล้วกวนต่อไปเป็นเวลา 30 นาที
3. เติมนสารละลายเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ในแอสีโตน 10 มิลลิลิตร และน้ำกลั่น 5 มิลลิลิตร ลงในน้ำแป้ง (starch slurry) ตามลำดับ และทำการกวนต่อไปอีก 10 นาที
4. เติมนเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์และน้ำกลั่นอีก 5 มิลลิลิตร ลงในของผสมตามลำดับ แล้วกวนของผสมต่อไปอีก 10 นาที
5. จากนั้นให้เพิ่มอุณหภูมิเป็น 80 องศาเซลเซียส และควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ตลอดการเกิดปฏิกิริยา
6. เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลง ให้นำของผสมที่ได้ไปเทลงในเมทานอลที่มากเกินพอ แล้วนำไปกรองเอาตะกอนที่ได้
7. ล้างตะกอนที่ได้ด้วยเมทานอล และนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์



รูปที่ 3.2 ชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต

3.3.2 การสกัดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตด้วยตัวทำละลาย (Soxhlet Extraction)

1. นำผลิตภัณฑ์จากขั้นที่ 3.3.1 ใส่ลงในทิมเบล (thimble) แล้วชั่งน้ำหนัก ซึ่งน้ำหนักที่ได้จะใช้เป็นค่าของน้ำหนักก่อนทำการสกัด ในสมการที่ 3.1
2. นำทิมเบลที่บรรจุของผสมอยู่บรรจุลงในอุปกรณ์สกัดซอกซ์เลต
3. เทแอซีโตนซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัดแยกไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตปริมาณ 300 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วนำไปต่อเข้ากับอุปกรณ์สกัดซอกซ์เลต และคอนเดนเซอร์ และวางลงบนเครื่องให้ความร้อน ดังในรูปที่ 3.3
4. สกัดแยกที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
5. นำทิมเบลออกจากอุปกรณ์สกัดซอกซ์เลตและนำไปอบต่อในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. นำทิมเบลที่ได้ไปเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ แล้วรอให้อุณหภูมิลดลงจนกระทั่งถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนักซึ่งจะนำไปใช้เป็นค่าของน้ำหนักหลังการสกัดแยก ในสมการที่ 3.1
7. คำนวณหาน้ำหนักของไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สกัดได้ โดยใช้สมการที่ 3.1

$$\text{น้ำหนักของไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต} = \text{น้ำหนักก่อนสกัด} - \text{น้ำหนักหลังสกัด} \quad (3.1)$$



รูปที่ 3.3 ชุดอุปกรณ์การสกัดซอกซ์เลต

3.3.3 การไฮโดรลิซิสกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยกรด (Acid Hydrolysis)

1. ชั่งน้ำหนักแบ่งที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต แล้วใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. เติมกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 นอร์มัล ปริมาตร 200 มิลลิลิตร แล้วคนให้เข้ากันด้วย magnetic bar
3. นำขวดรูปชมพู่ต่อเข้ากับคอนเดนเซอร์ แล้วนำไปวางไว้บนเครื่องให้ความร้อน โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 3.4 เพื่อรีฟลักซ์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปกรอง
4. ล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งเป็นกลาง (pH = 7) แล้วจึงนำตะกอนไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์
5. เมื่ออุณหภูมิของผลิตภัณฑ์เท่ากับอุณหภูมิห้อง จึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปชั่งน้ำหนัก



รูปที่ 3.4 ชุดอุปกรณ์การไฮโดรลิซิสกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยกรด

3.4 ตัวแปรที่ศึกษา (Effects of Reaction Parameters)

การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน ได้ศึกษาถึง ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ปริมาณแป้งข้าวเหนียว ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์และ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ปริมาณสารเริ่มปฏิกิริยา (Amount of Initiator)

ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (BPO) ซึ่งเป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่ทำการศึกษา คือ 0.01 0.1 และ 1 กรัม ตามลำดับ ซึ่งใช้ในรูปของสารละลายในแอสีโตน 10 มิลลิลิตร

ปริมาณสารตั้งต้น (Amount of Reactants)

ศึกษาถึงผลของปริมาณแป้งข้าวเหนียวต่อปริมาณเมทิลเมทาคริเลตที่มีผลต่อคุณลักษณะ กราฟต์ โดยแบ่งเป็น 3 กรณี คือ

กรณีที่ 1 ปริมาณแป้งข้าวเหนียวเท่ากับปริมาณเมทิลเมทาคริเลต คือ ปริมาณแป้งข้าวเหนียว 5 กรัม และปริมาณเมทิลเมทาคริเลต 5 กรัม

กรณีที่ 2 ปริมาณแป้งข้าวเหนียวมากกว่าปริมาณเมทิลเมทาคริเลต คือ ปริมาณแป้งข้าวเหนียว 7.5 กรัม และปริมาณเมทิลเมทาคริเลต 2.5 กรัม

กรณีที่ 3 ปริมาณแป้งข้าวเหนียวน้อยกว่าปริมาณเมทิลเมทาคริเลต คือ ปริมาณแป้งข้าวเหนียว 2.5 กรัม และปริมาณเมทิลเมทาคริเลต 7.5 กรัม

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Reaction Time)

ระยะเวลาที่ทำการศึกษา คือ 1 2 3 4 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.5 การศึกษาคุณลักษณะการกราฟต์

3.5.1 การดำเนินไปของปฏิกิริยา (percent monomer conversion)

การดำเนินไปของปฏิกิริยา คือ ระดับการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์เป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{การดำเนินไปของปฏิกิริยา} = \frac{\text{น้ำหนักของ homo PMMA} + \text{น้ำหนักของ PMMA ที่กราฟต์บนแป้งข้าวเหนียว} \times 100}{\text{น้ำหนักของเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์}}$$

3.5.2 ปริมาณผลิตผล (percent yield)

ปริมาณผลิตผล คือ เปอร์เซ็นต์ของปริมาณผลิตผลที่ได้เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณสารตั้งต้นทั้งหมดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณผลิตผล} = \frac{\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์} \times 100}{\text{น้ำหนักของแป้งข้าวเหนียว} + \text{น้ำหนักของ BPO} + \text{น้ำหนักของเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์}}$$

3.5.3 การเกิดโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต (percent homopolymer formation)

การเกิดโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต คือ เปอร์เซ็นต์ของโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต (homo PMMA) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาโฮโมพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งจะมีความสัมพันธ์กับประสิทธิภาพในการกราฟต์ สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{การเกิด homo PMMA} = \frac{\text{น้ำหนักของ homo PMMA} \times 100}{\text{น้ำหนักของ homo PMMA} + \text{น้ำหนักของ PMMA ที่กราฟต์บนแป้งข้าวเหนียว}}$$

3.5.4 ประสิทธิภาพในการกราฟต์ (percent grafting efficiency)

ประสิทธิภาพในการกราฟต์ คือ เปอร์เซ็นต์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{ประสิทธิภาพในการกราฟต์} = \frac{\text{น้ำหนักของ PMMA ที่กราฟต์บนแป้งข้าวเหนียว} \times 100}{\text{น้ำหนักของ PMMA ที่กราฟต์บนแป้งข้าวเหนียว} + \text{น้ำหนักของ homo PMMA}}$$

ถ้าประสิทธิภาพในการกราฟต์มีค่าสูง แสดงว่า เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเป็นโพลิเมทิลเมทาคริเลตได้ต่ำกว่าการกราฟต์บนแป้งข้าวเหนียว

3.5.5 สัดส่วนการกราฟต์ (percent grafting ratio)

สัดส่วนการกราฟต์ คือ เปอร์เซ็นต์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่กราฟต์บนแป้งข้าวเหนียว เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของแป้งข้าวเหนียว สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{สัดส่วนการกราฟต์} = \frac{\text{น้ำหนักของ PMMA ที่กราฟต์บนแป้งข้าวเหนียว} \times 100}{\text{น้ำหนักของแป้งข้าวเหนียว}}$$

3.5.6 เปอร์เซ็นต์แอดออน (percent add-on)

เปอร์เซ็นต์แอดออน คือ เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) ที่มีอยู่ในกราฟต์โคพอลิเมอร์ สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์แอดออน} = \frac{\text{น้ำหนักของ PMMA ที่กราฟต์บนแป้งข้าวเหนียว} \times 100}{\text{น้ำหนักของแป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วย PMMA}}$$

3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้

3.6.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด-สเปกโทรสโกปี เพื่อยืนยันการกราฟต์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) บนสายโซ่โมเลกุลของแป้งข้าวเหนียว สามารถทำได้โดยนำผงตัวอย่างแห้งบดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) แล้วนำไปอัดให้เป็นแผ่นฟิล์มวงกลมบาง จากนั้น จึงวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ของ Nicolet รุ่น Impact 400D ในช่วงเลขคลื่นระหว่าง 4,000-800 เซนติเมตร⁻¹ ด้วยการสแกนต่อเนื่อง 16 ครั้งและมีความละเอียด (resolution) 4 เซนติเมตร⁻¹



รูปที่ 3.5 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ของ Nicolet รุ่น Impact 400D

3.6.2 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล

การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของไฮโปพอลิเมทิลเมทาคริเลตด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี โดยใช้เครื่อง GPC ของ Waters รุ่น Waters 1551 โดยการละลายไฮโปพอลิเมทิลเมทาคริเลตตัวอย่างด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์

วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยวิธีการวัดค่าดัชนีหักเห (refractive index) ซึ่งตัววัด (detector) จะแสดงผลการวิเคราะห์ที่ได้ออกมาในรูปของกราฟที่เรียกว่า โครมาโทแกรม (chromatogram) และคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลพร้อมทั้งการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของไฮโปพอลิเมทิลเมทาคริเลตเปรียบเทียบกับโครมาโทแกรมอ้างอิง (reference chromatogram) ที่ได้จากพอลิสไตรีนมาตรฐานที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 745-395,980



รูปที่ 3.6 เจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟของ Waters รุ่น Waters 1551

3.6.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ JEOL รุ่น JSM-6400 โดยในการวิเคราะห์ต้องยึดตัวอย่างทั้งหมดไว้กับฐาน (stab) ด้วยเทปกาว แล้วนำไปเคลือบด้วยฟิล์มบางของทองคำ เพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าให้แก่ตัวอย่างและเป็นการป้องกันการเกิดประจุอิเล็กตรอนบนพื้นผิวของตัวอย่าง



รูปที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ JEOL รุ่น JSM-6400

3.6.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อน

การทดสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส เพื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงของมวล ใช้เทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ของ Mettler Toledo รุ่น TGA/SDTA 851 โดยทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับภาชนะเปล่าที่ทำจากอะลูมินา จากนั้นจึงนำผงตัวอย่างบรรจุลงในภาชนะแล้วนำไปทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50-1000 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating rate) 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน มีอัตราเร็วในการไหล (gas flow rate) 20 มิลลิลิตร/นาที



รูปที่ 3.8 เทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ของ Mettler Toledo รุ่น TGA/SDTA 851

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในบทนี้เป็นการรายงานถึงผลการวิเคราะห์คุณลักษณะการกราฟต์ โครงสร้างทางเคมี ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและสมบัติทางความร้อนของแป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต ซึ่งสังเคราะห์จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิคัล โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ในตัวกลางที่เป็นน้ำ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

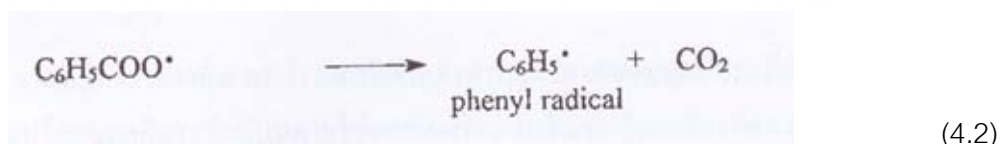
4.1 กลไกและผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน

(Mechanism and Products of Graft Copolymerization)

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับอนุมูลอิสระเป็นปฏิกิริยาที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการสังเคราะห์ กราฟต์โคพอลิเมอร์ อันเป็นผลมาจากการถ่ายโอนอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นบนพอลิเมอร์สายโซ่หนึ่งไป ยังพอลิเมอร์อีกสายโซ่หนึ่ง แต่ในบางกรณีสายโซ่กิ่งอาจเกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยาโดยตรงของ อนุมูลอิสระที่เริ่มปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ ดังนั้น จึงมีการเสนอกกลไกของปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิ- เมอไรเซชันของเมทิลเมทาคริเลตบนอเมอไรซ์กับสายโซ่โมเลกุลของแป้งข้าวเหนียวขึ้น เมื่อใช้ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์สามารถเกิดการแตกตัวให้ อนุมูลอิสระได้ด้วยความร้อน ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



เบนโซอิลออกซีเรดิคัล (benzoyloxy radicals, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet$) สามารถแตกตัวต่อไป ได้ฟีนิลเรดิคัล (phenyl radical) และคาร์บอนไดออกไซด์



เบนโซอิลเรดิคัลและฟีนิลเรดิคัลสามารถริเริ่มปฏิกิริยาได้ 2 แนวทาง คือ การเกิดสายโซ่ กิ่งของเมทิลเมทาคริเลตบนสายโซ่โมเลกุลของแป้งด้วยปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนอะตอมออกจาก

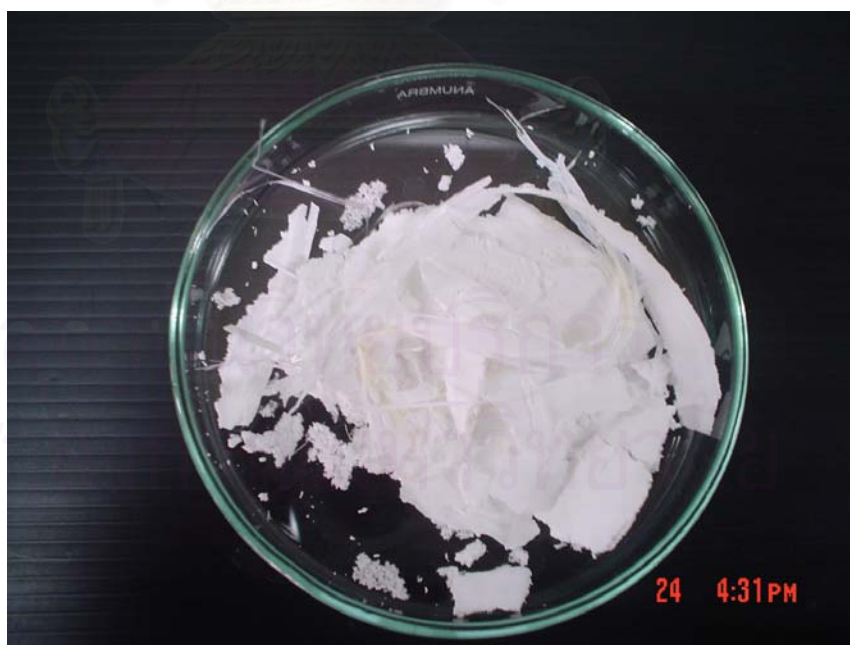
จากปฏิกิริยาข้างต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งข้าวเหนียวกับพอลิเมทิลเมทาคริเลต จึงเป็นของผสมระหว่างแป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตและโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต (homo PMMA) ซึ่งเกาะตัวกันเป็นก้อนและมีสีเหลืองอ่อนดังแสดงในรูปที่ 4.1 และเมื่อสกัดโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตออกจากของผสมด้วยตัวทำละลาย ผลิตภัณฑ์ที่เหลืออยู่สันนิษฐานว่าเป็นแป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตเท่านั้นซึ่งมีลักษณะเป็นก้อนเล็กๆ สีครีม ดังแสดงในรูปที่ 4.2 สำหรับโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สกัดได้มีลักษณะเป็นแผ่นสีขาว ดังแสดงในรูปที่ 4.3 สำหรับรูปที่ 4.4 นั้นแสดงพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่กราฟต์อยู่บนแป้งข้าวเหนียว ในที่นี้เรียกว่า กราฟต์พอลิ-เมทิลเมทาคริเลต (grafted PMMA) ซึ่งมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ทั้งนี้การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแต่ละขั้นตอนในลำดับต่อไปนั้นจะสามารถยืนยันถึงชนิดของผลิตภัณฑ์ได้ถูกต้องมากขึ้น



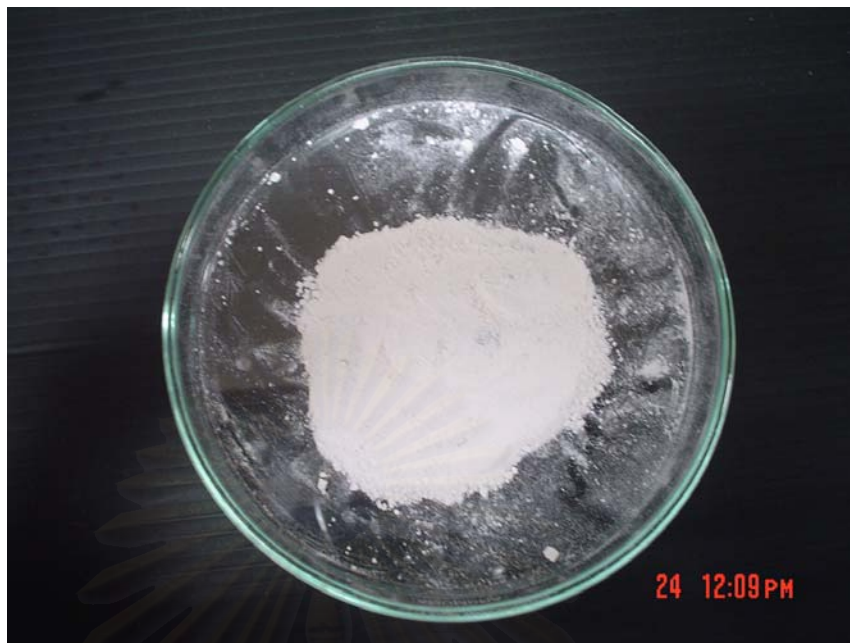
รูปที่ 4.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน



รูปที่ 4.2 แป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต
หลังการสกัดด้วยตัวทำละลาย



รูปที่ 4.3 ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ได้จากการสกัดด้วยตัวทำละลาย

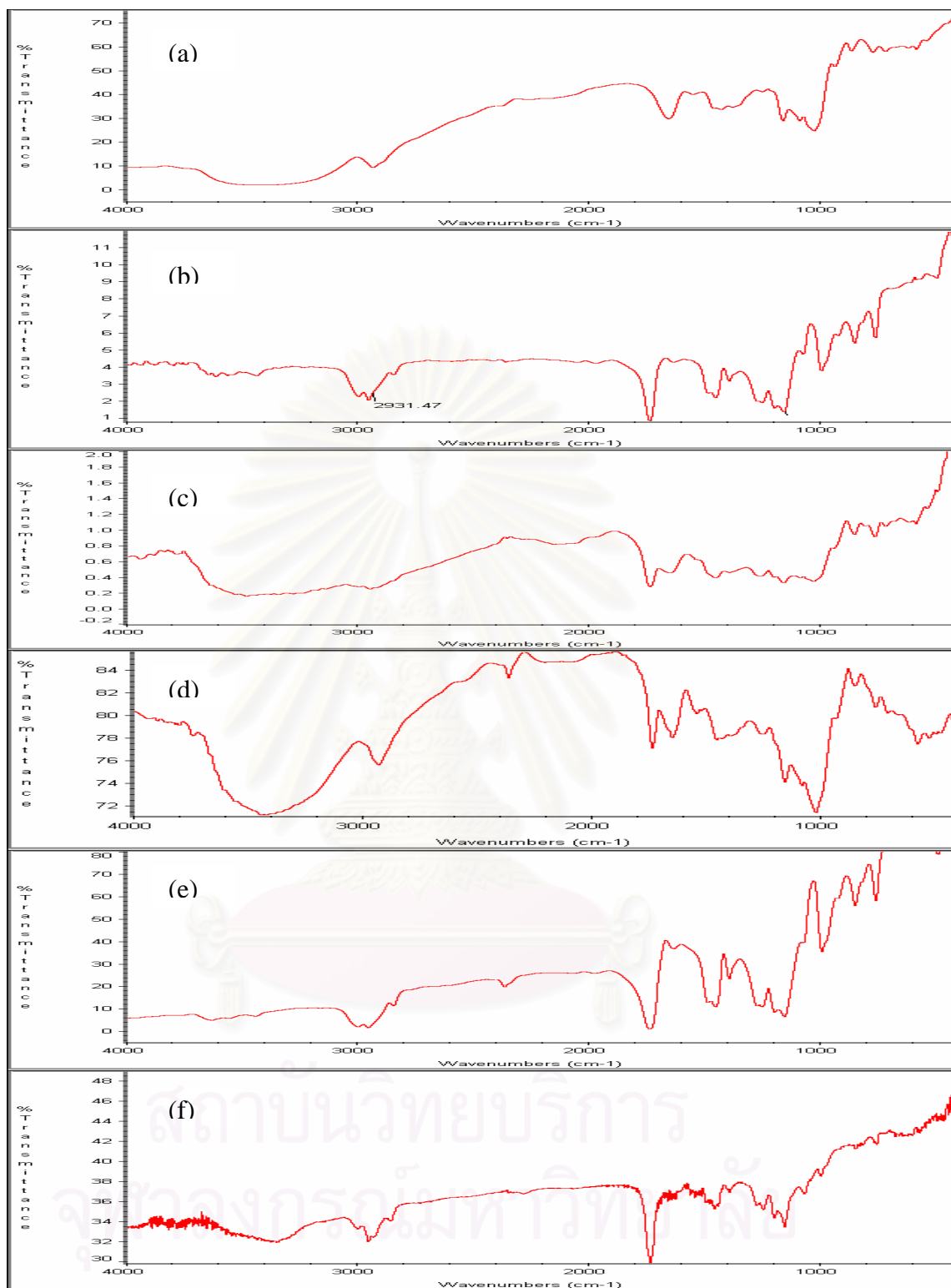


รูปที่ 4.4 กราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสด้วยกรดไฮโดรคลอริก

4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี (Chemical Structural Analysis)

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันเป็นของผสมระหว่างแป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตและไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต ดังนั้น จึงใช้การสกัดด้วยตัวทำละลายเพื่อแยกของผสมทั้งสองออกจากกัน และใช้ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสด้วยกรดไฮโดรคลอริกเพื่อแยกกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตออกจากสายโซ่โมเลกุลของแป้งข้าวเหนียว จากนั้น จึงทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแต่ละขั้นตอนด้วยเทคนิคฟูเรียร์-ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.5

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.5 พูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของแป้งข้าวเหนียว (a) พอลิเมทิลเมทาคริเลต อ่างอิง (b) แป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตก่อนและหลังการสกัดด้วย ตัวทำละลาย (c) และ (d) ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต (e) และกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต (f)

สเปกตรัมของแป้งข้าวเหนียวในรูปที่ 4.5 (a) แสดงถึงการสั่นของพันธะ O-H ในช่วงเลขคลื่น 3,500 – 3,100 เซนติเมตร⁻¹ การสั่นของพันธะ C-H ที่เลขคลื่น 2,930 เซนติเมตร⁻¹ และการสั่นของพันธะ C-O ที่ 1,050 เซนติเมตร⁻¹

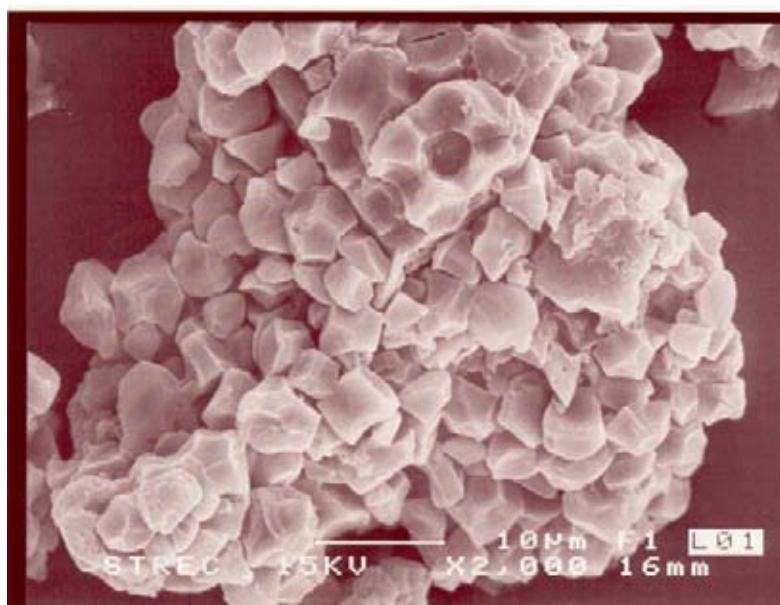
ในรูปที่ 4.5 (b) เป็นสเปกตรัมของ PMMA ที่ใช้ในการอ้างอิงซึ่งปรากฏคุณลักษณะเฉพาะของหมู่เอสเทอร์ 2 ตำแหน่งด้วยกัน กล่าวคือ แสดงถึงการสั่นของพันธะ C=O ที่ 1,740 เซนติเมตร⁻¹ และการสั่นของพันธะ C-O ที่ 1,250 และ 1,150 เซนติเมตร⁻¹ ตามลำดับ รวมทั้งยังปรากฏการสั่นของพันธะ C-H ที่เลขคลื่น 2,993 และ 2,932 เซนติเมตร⁻¹ ตามลำดับ

อินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์แป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต แสดงดังรูปที่ 4.5 (c) ซึ่งพบว่ามีคุณลักษณะของแป้งข้าวเหนียวและพอลิเมทิลเมทาคริเลตรวมอยู่ด้วยกัน และเมื่อผ่านการสกัดด้วยตัวทำละลาย ลักษณะดังกล่าวก็ยังคงปรากฏอยู่ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (d) ทั้งนี้เป็นผลมาจากเมื่อสกัดเอาไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตออกมาแล้วแต่ยังคงมีกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตติดอยู่กับสายโซ่โมเลกุลของแป้งข้าวเหนียว ทำให้สามารถวิเคราะห์พบคุณลักษณะของพอลิเมทิลเมทาคริเลต สำหรับรูปที่ 4.5 (e) แสดงถึงอินฟราเรดสเปกตรัมของไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ได้จากการสกัดด้วยตัวทำละลาย พบว่ามีคุณลักษณะตรงกับพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิงทุกประการ สำหรับรูปที่ 4.5 (f) แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งพบว่ามีคุณลักษณะตรงกับสเปกตรัมของพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิงเช่นกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้คือกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตนั่นเอง และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจึงสามารถสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งข้าวเหนียวกับเมทิลเมทาคริเลตด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิคัลโดยใช้เบนโซอิล-เปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา

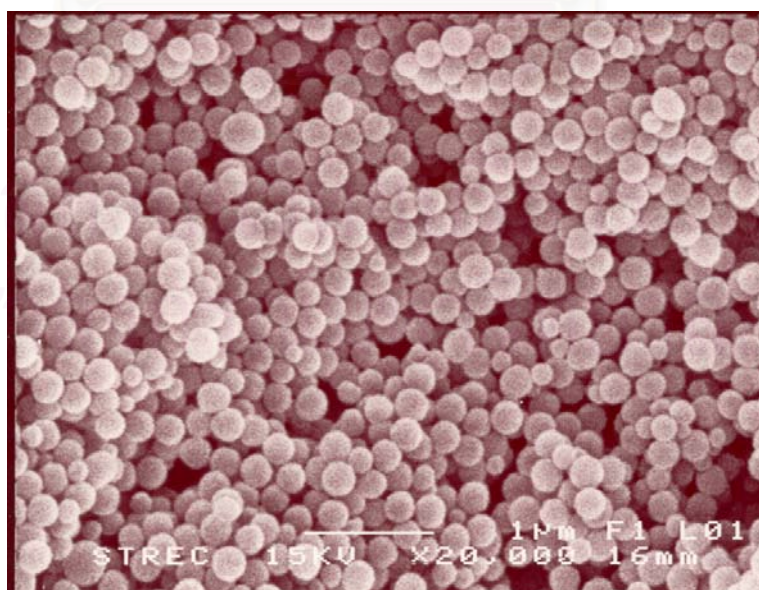
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphological Study)

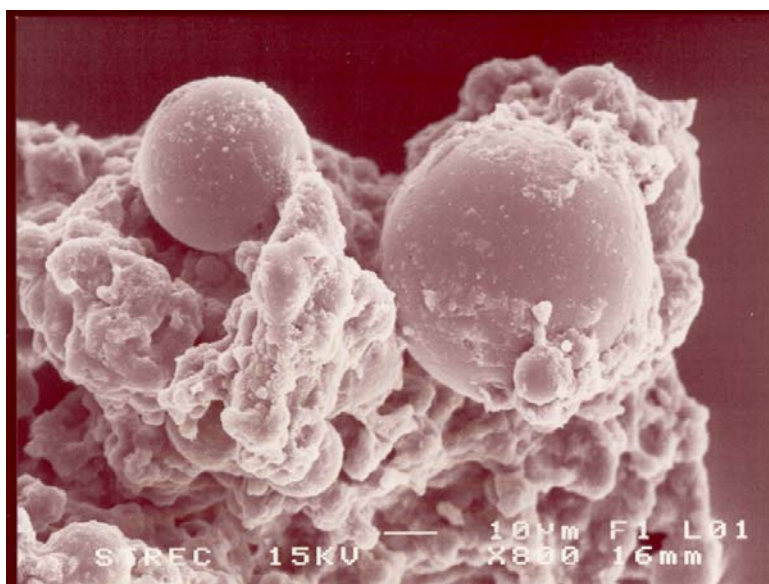
ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในการสังเคราะห์ แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี แสดงดังต่อไปนี้



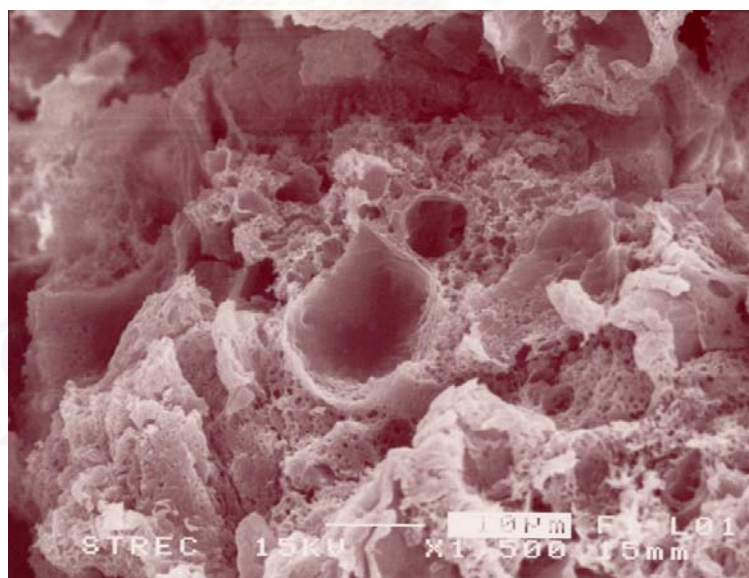
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแป้งข้าวเหนียว



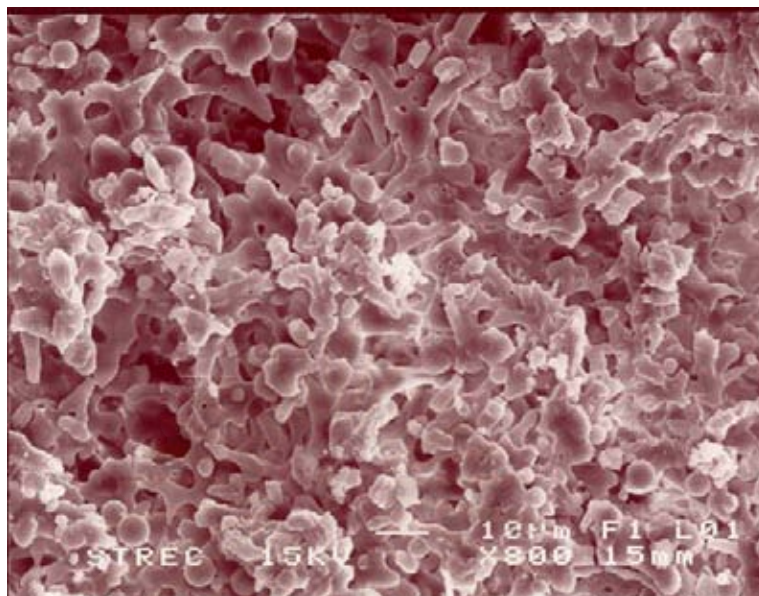
รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง



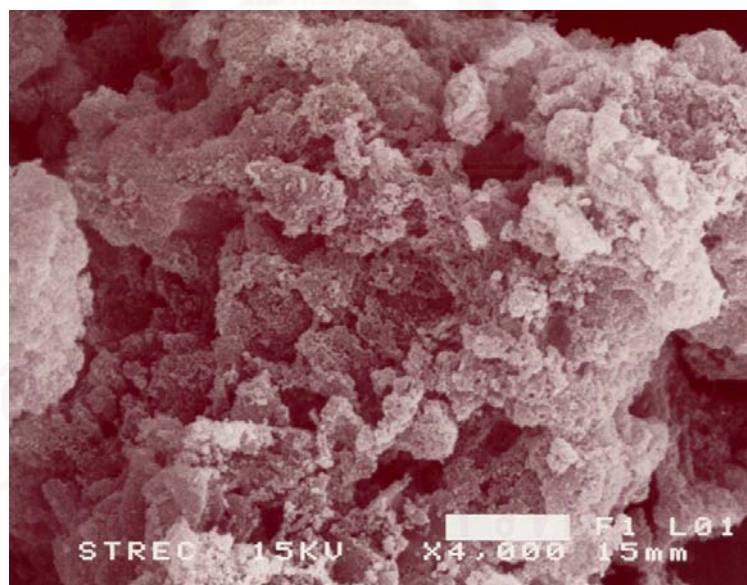
รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแป้งข้าวเหนียว
ที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตก่อนการสกัดด้วยตัวทำละลาย



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแป้งข้าวเหนียว
ที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตหลังการสกัดด้วยตัวทำละลาย



รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต



รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต

จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแป้งข้าวเหนียว ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่า เม็ดแป้งข้าวเหนียวมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยมและจับตัวกันเป็นก้อน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3-8 ไมโครเมตร

จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ใช้อ้างอิง ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่า พอลิเมทิลเมทาคริเลตซึ่งสังเคราะห์จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization) มีลักษณะเป็นเม็ดทรงกลมขนาดเล็ก

จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตก่อนทำการสกัดด้วยตัวทำละลาย ดังแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่า กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้มีผิวขรุขระและมีเม็ดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตซึ่งมีลักษณะเป็นเม็ดกลมหลายขนาดติดอยู่ และหลังผ่านการสกัดด้วยตัวทำละลาย ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่า เม็ดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตหลุดออกจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ ทำให้บริเวณผิวของกราฟต์โคพอลิเมอร์จึงปรากฏเพียงหลุมหลายขนาดที่เม็ดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตเคยติดอยู่เท่านั้น โดยเม็ดพอลิเมอร์เหล่านี้เป็นผลมาจากกระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์ซึ่งเป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย โดยการกวนและสมบัติไม่ชอบน้ำของเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ทำให้เกิดการกระจายตัวออกเป็นหยดมอนอเมอร์ (droplet) ในตัวกลางที่เป็นน้ำ แต่เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่สามารถละลายในหยดมอนอเมอร์ได้ ทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันขึ้นภายในหยดมอนอเมอร์ ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เกิดขึ้นจึงมีลักษณะเป็นเม็ดทรงกลม ทั้งนี้ลักษณะของเม็ดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เป็นทรงกลมนั้นสอดคล้องกับลักษณะของไฮโมพอลิสไตรีนที่ได้จากการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและสไตรีนมอนอเมอร์ โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นน้ำเช่นเดียวกัน [27]

สำหรับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตและกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตแสดงดังรูปที่ 4.9 และ 4.10 ตามลำดับ จะเห็นว่า มีลักษณะคล้ายคลึงกัน เพียงแต่กราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตมีผิวหยาบกว่า

4.4 ผลของตัวแปรต่างๆ ในปฏิกิริยาต่อคุณลักษณะการกราฟต์

(Effects of Reaction Parameters on Grafting Characteristic)

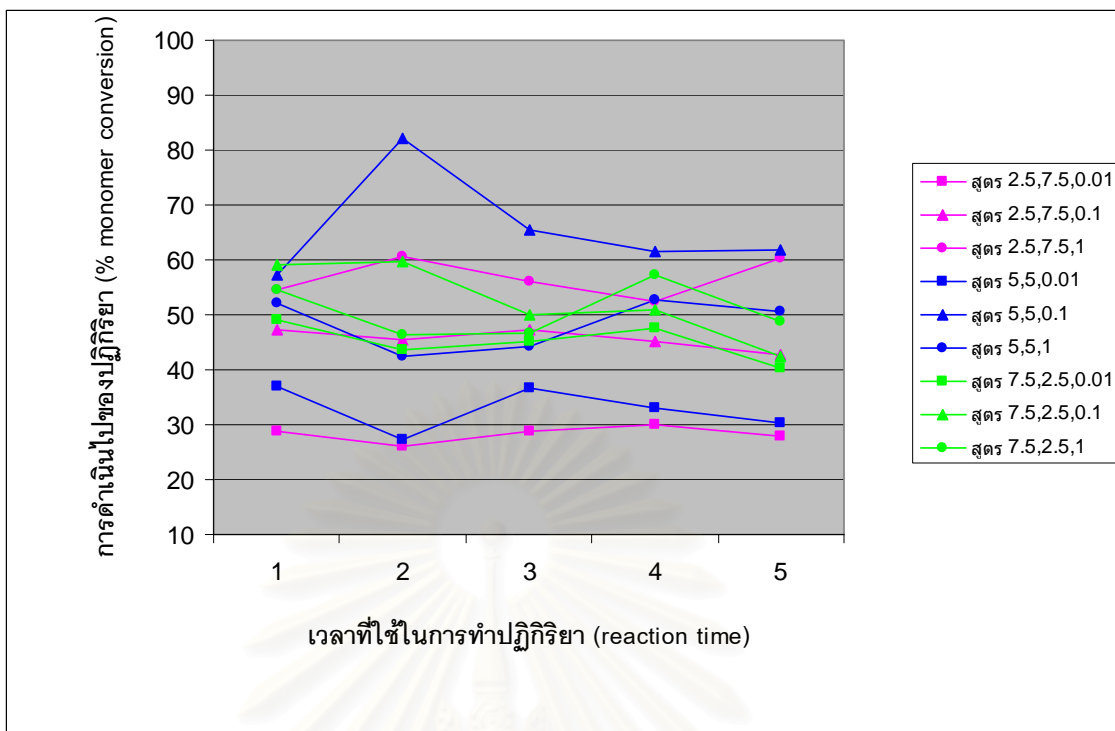
การศึกษานี้หาภาวะที่เหมาะสมในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮดรอกซีลิกซ์ได้นี้ศึกษาถึงผลของปริมาณแป้งข้าวเหนียว ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งได้ทำการศึกษาคูณลักษณะการกราฟต์จากเปอร์เซ็นต์แอดออน การดำเนินไปของปฏิกิริยา การเกิดไฮโดรพอลิเมทิลเมทาคริเลต ประสิทธิภาพในการกราฟต์ สัดส่วนการกราฟต์ และปริมาณผลผลิต โดยสูตร ก, ข, ค, ง ที่ใช้นั้น ก, ข, ค, ง แทนปริมาณของแป้งข้าวเหนียว ปริมาณพอลิเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ตามลำดับ

จากผลการศึกษาดังกล่าวที่มีผลต่อคุณลักษณะการกราฟต์ พบว่า ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ปริมาณแป้งข้าวเหนียว ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ต่างมีผลต่อคุณลักษณะการกราฟต์แตกต่างกันออกไป กล่าวคือ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์จะมีผลต่อปริมาณการแตกตัวของฟรีเรดิคัลในการริเริ่มปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮดรอกซีลิกซ์ ปริมาณสารตั้งต้น คือ ปริมาณแป้งข้าวเหนียวและปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ จะมีผลต่อความหนืดของระบบ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะมีผลต่ออัตราการเกิดพอลิเมอร์ไฮดรอกซีลิกซ์และดีพอลิเมอร์ไฮดรอกซีลิกซ์ เป็นต้น ซึ่งได้จำแนกผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อคุณลักษณะการกราฟต์ ดังต่อไปนี้

4.4.1 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา

(Effects of Reaction Parameters on Percent Monomer Conversion)

จากการสังเคราะห์แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตโดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ในตัวกลางที่เป็นน้ำ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่า ผลของปริมาณแป้งข้าวเหนียว ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา แสดงได้ดังรูปที่ 4.12 ซึ่งรายละเอียดในการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก



รูปที่ 4.12 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา

จากรูป 4.12 พบว่า เมื่อปริมาณเบนโซิลเปอร์ออกไซด์ต่ำ (0.01 กรัม) พบว่า การดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างต่ำ และเมื่อปริมาณเบนโซิลเปอร์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้น พบว่า การดำเนินไปของปฏิกิริยามีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อปริมาณเบนโซิลเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น การเกิดอนุมูลอิสระที่เริ่มปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เชชัน และปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมอร์เชชันของเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มมากขึ้น แต่พบว่า เมื่อปริมาณเบนโซิลเปอร์ออกไซด์มากจนเกินไป คือ 1 กรัม การดำเนินไปของปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก เมื่อเบนโซิลเปอร์ออกไซด์มากจนเกินไปนั้น ส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระเป็นจำนวนมาก ทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นนั้นเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเอง (recombination) ขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพของสารเริ่มปฏิกิริยาลดลง

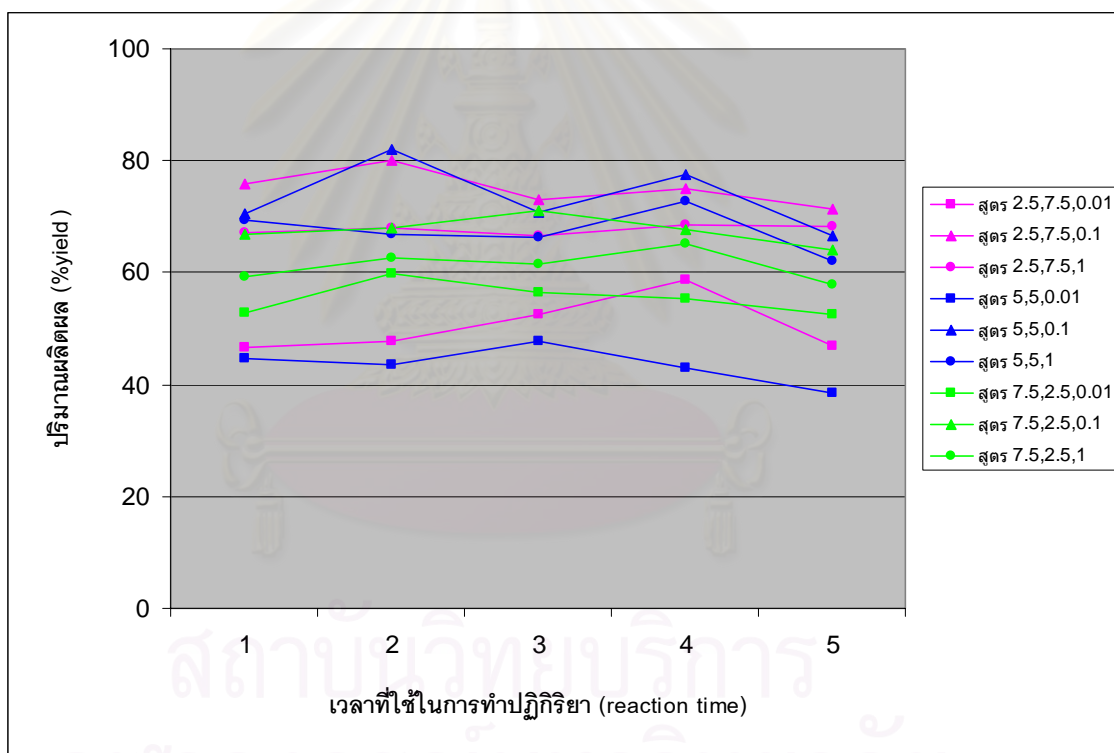
นอกจากนี้ ปริมาณแป้งข้าวเหนียวและปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ก็ส่งผลต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาเช่นกัน กล่าวคือ ในระบบที่มีแป้งข้าวเหนียวในปริมาณสูง คือ 7.5 กรัม พบว่า การดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าไม่สูงมากนัก ทั้งๆ ที่มีปริมาณแป้งข้าวเหนียวสูงน่าจะทำให้การดำเนินไปของปฏิกิริยามีแนวโน้มสูง ซึ่งอาจมีสาเหตุเนื่องมาจากในระบบที่มีแป้งข้าวเหนียวในปริมาณสูงนั้น ทำให้ความหนืดของระบบเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้โมเลกุลต่างๆ แพร่เข้าหากันได้ยากขึ้น ทำให้การดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าไม่สูงมากนัก

สำหรับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาก็มีผลต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา กล่าวคือ หากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสั้นเกินไปอาจทำให้การเกิดปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์ แต่หากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานเกินไปก็อาจส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์นั้นเกิดการสลายตัวไปบางส่วนได้ (chain degradation)

4.4.2 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อปริมาณผลิตผล

(Effects of Reaction Parameters on Percent Yield)

ผลของปริมาณแป้งข้าวเหนียว ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อปริมาณผลิตผลที่ได้ แสดงได้ดังรูปที่ 4.13 โดยรายละเอียดในการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก



รูปที่ 4.13 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อปริมาณผลิตผล

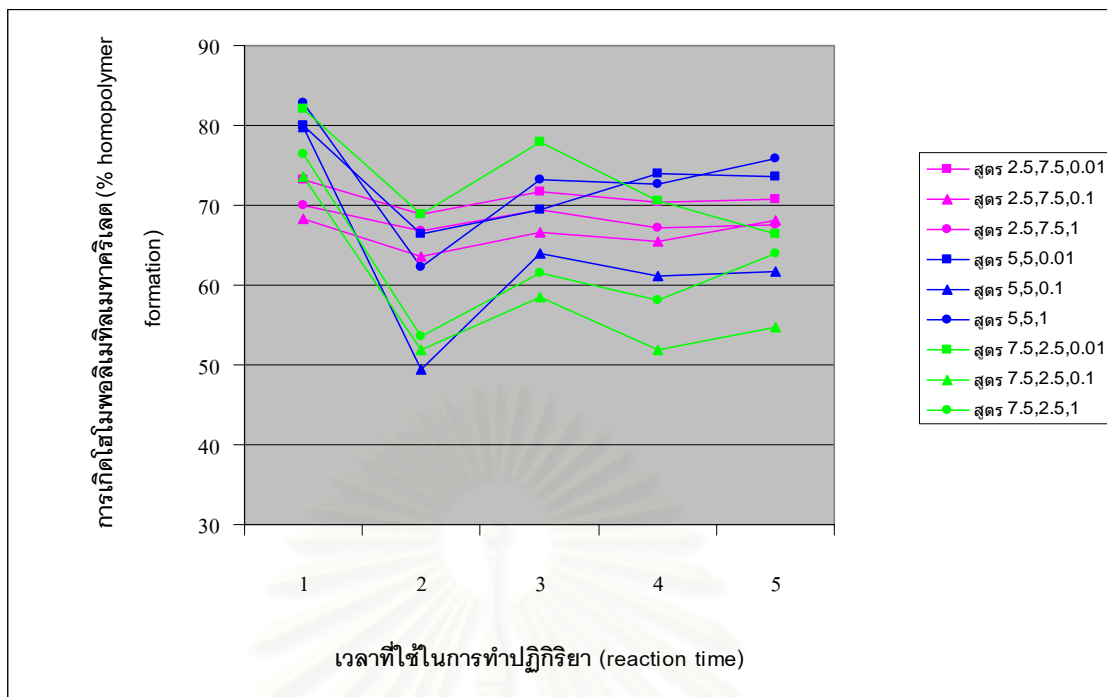
จากรูปที่ 4.13 พบว่าปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์มีผลต่อปริมาณผลิตผล กล่าวคือ เมื่อปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ปริมาณผลิตผลที่ได้เพิ่มสูงขึ้น ทั้งนี้ น่าจะเป็นเพราะเมื่อปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ทำให้การริเริ่มปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์โซชันและไฮพอลิเมอร์โซชันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทำให้โอกาสที่เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์จะเกิดเป็น

เมทิลเมทาคริเลตโอลิโกเมอร์ (methyl methacrylate oligomers) และพอลิเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ไซเทชันนั้น พบว่าไม่ละลายในน้ำและเมทานอล ดังนั้นจึงสามารถแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยการตกตะกอนด้วยเมทานอลที่มากเกินไป โดยที่สารโมเลกุลเล็กๆ เช่น เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาสามารถละลายได้ในเมทานอล แต่เมื่อปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์มากเกินไป คือ 1 กรัม พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไปนั้นก่อให้เกิดส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระเป็นจำนวนมาก ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเอง และส่งผลให้ประสิทธิภาพของสารเริ่มปฏิกิริยาลดลง ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วใน 4.4.1 ซึ่งทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สอดคล้องกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา สำหรับปริมาณสารตั้งต้น ซึ่งได้แก่ แป้งข้าวเหนียวกับเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์นั้น ก็ส่งผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกับที่ส่งผลต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา ดังรายละเอียดในข้อ 4.4.1 เช่นเดียวกัน

4.4.3 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อการเกิดโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต

(Effects of Reaction Parameters on Percent Homopolymer Formation)

โดยทั่วไปแล้ว จากหลักการในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ไซเทชันของไวนิลมอนอเมอร์บนสายโซ่โมเลกุลของแป้งนั้น มักจะเกิดปฏิกิริยาโฮโมพอลิเมอร์ไซเทชันของมอนอเมอร์ที่นำมากราฟต์ร่วมกันด้วยอีกด้วย กล่าวคือนอกจากเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไซเทชันนั้น นอกจากจะสามารถเกิดสายโซ่กิ่งของเมทิลเมทาคริเลตบนสายโซ่โมเลกุลของแป้งแล้ว ยังสามารถทำปฏิกิริยาด้วยตัวเองเกิดเป็นโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตได้ด้วยเช่นกัน ผลของปริมาณแป้งข้าวเหนียว ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อการเกิดโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแสดงดังรูปที่ 4.14 ซึ่งรายละเอียดในการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก



รูปที่ 4.14 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการเกิดโฮโมพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลต

จากรูปที่ 4.14 จะเห็นได้ว่า ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวแปรหลักที่ส่งผลต่อการเกิดโฮโมพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลต กล่าวคือ เมื่อปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้น การเกิดอนุมูลอิสระก็จะเพิ่มมากขึ้น ดังนั้น การริเริ่มของปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันและโฮโมพอลิเมอร์เซชันก็จะเกิดได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ปริมาณที่สูง ปริมาณอนุมูลอิสระที่เกิดจากการแตกตัวของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์มีมากเกินไป ในทางเทอร์โมไดนามิกส์จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาริเริ่มด้วยการเติมของอนุมูลอิสระกับเมทิลเมทาคริเลต-มอนอเมอร์เกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนอะตอมซึ่งเป็นปฏิกิริยาเบื้องต้นที่จะเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน ดังนั้นโอกาสในการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์จึงลดต่ำลง ซึ่งงานวิจัยของวีรเดช กิรติธนวิทย์ [28] ประพนอม โททอง [1] และ Misra [33]

ผลของปริมาณสารตั้งต้น ได้แก่ แป้งข้าวเหนียวและเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ก็ส่งผลต่อการเกิดโฮโมพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลต กล่าวคือ ในระบบที่มีปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์สูงกว่าปริมาณแป้งข้าวเหนียว คือ ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 7.5 กรัมต่อปริมาณแป้งข้าวเหนียว 2.5 กรัม นั้น พบว่า การเกิดโฮโมพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตมีค่าค่อนข้างสูงกว่าในระบบที่มีปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์เท่ากับปริมาณแป้งข้าวเหนียว หรือระบบที่มีปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์น้อยกว่าปริมาณแป้งข้าวเหนียว ทั้งนี้เพราะในระบบที่มีปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์สูงนั้น ความหนืดของระบบนั้นค่อนข้างต่ำ และการที่มี

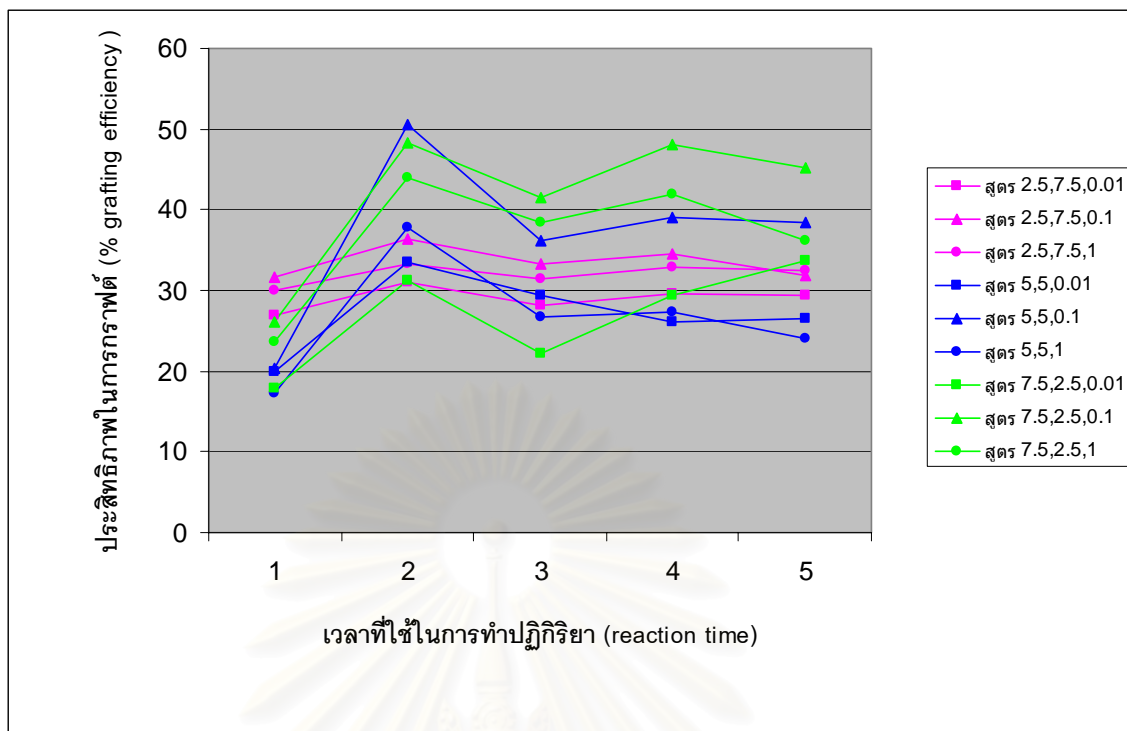
ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์จำนวนมากนี้ ทำให้โอกาสในการที่เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ จะเข้าทำปฏิกิริยากับเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ได้มากกว่าแป้งข้าวเหนียวเพิ่มขึ้น ซึ่งตรงข้ามกับ ระบบที่มีปริมาณแป้งข้าวเหนียวมากกว่าปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ซึ่งในระบบนี้ พบว่า ความหนืดของระบบค่อนข้างสูง และการที่มีปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์อยู่น้อย นั้น จึงส่งผลให้โอกาสที่เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยากับเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ลดลง จึงส่งผลให้เกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตค่อนข้างต่ำ

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาก็มีผลต่อการเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต กล่าวคือ จากรูป ที่ 4.14 พบว่าที่เวลา 2 ชั่วโมงของทุกระบบนั้น การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีแนวโน้มลดลง และเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น พบว่า การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีแนวโน้ม เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงน่าจะเป็นเวลาที่เกิดปฏิกิริยา กราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันได้ดีที่สุด แต่เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นนั้นอาจส่งผล ให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการดีพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำให้เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์หลุดออกมา ซึ่งจากสมบัติความมีขี้ของสารนั้น จึงทำให้เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ที่หลุดออกมานั้นเข้าทำ ปฏิกิริยากับไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตซึ่งมีสภาพขี้เหมือนกันได้ดีกว่าเข้าทำปฏิกิริยากับ โคพอลิเมอร์ของแป้งข้าวเหนียวกับพอลิเมทิลเมทาคริเลตซึ่งมีสภาพขี้ต่ำกว่า ซึ่งจะ เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับจนระบบเข้าสู่สมดุล ซึ่งส่งผลให้เมื่อเวลาที่ใช้ ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

4.4.4 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์

(Effects of Reaction Parameters on Percent Grafting Efficiency)

ผลของปริมาณแป้งข้าวเหนียว ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิล- เปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์แสดงดังรูปที่ 4.15 ซึ่ง รายละเอียดในการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก



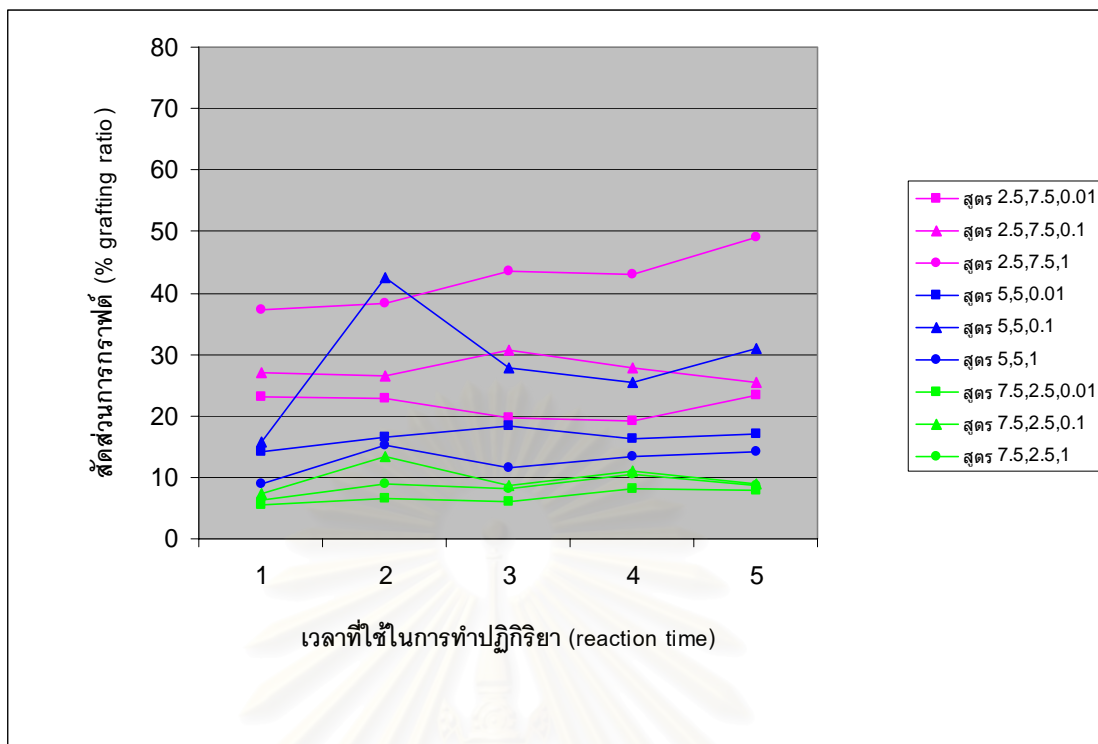
รูปที่ 4.15 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์

ความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพในการกราฟต์แปรผกผันกับการเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น นั่นคือ หากการเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มขึ้น ก็ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์ก็จะลดลง ดังนั้น ตัวแปรต่างๆ ที่ส่งผลต่อการเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตก็จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์ แต่ในแนวทางตรงกันข้าม

4.4.5 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อสัดส่วนการกราฟต์

(Effects of Reaction Parameters on Grafting Ratio)

ผลของปริมาณแป้งข้าวเหนียว ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อสัดส่วนการกราฟต์แสดงดังรูปที่ 4.16 ซึ่งรายละเอียดในการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก



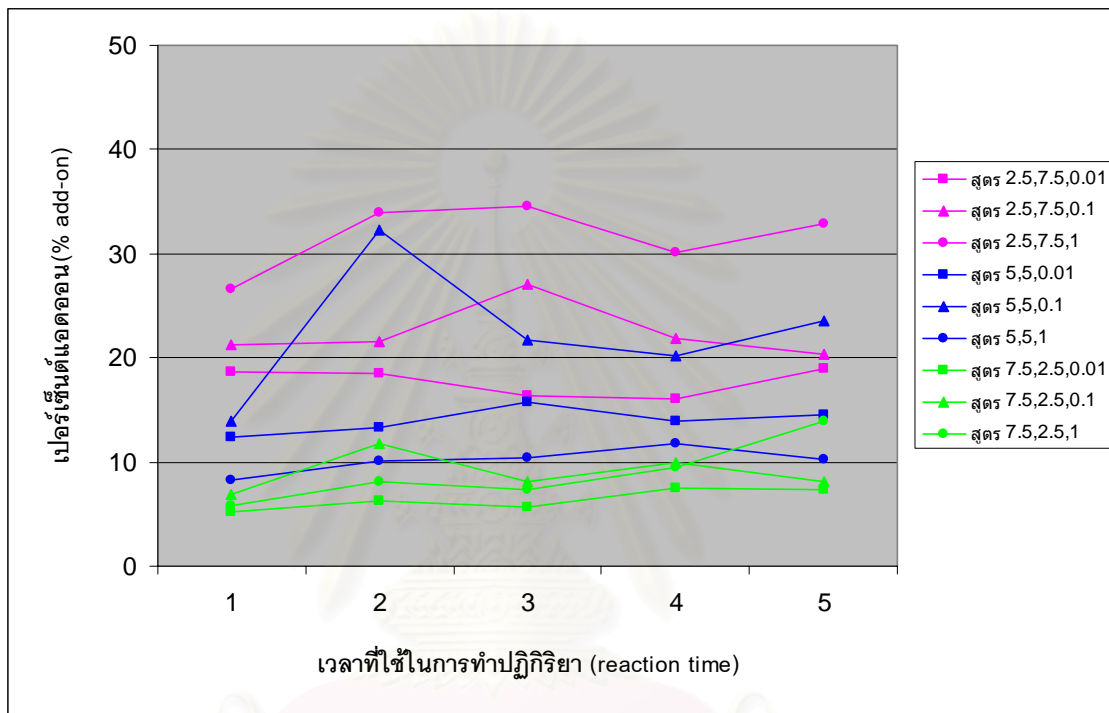
รูปที่ 4.16 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อสัดส่วนการกราฟต์

จากรูปที่ 4.16 พบว่าปริมาณสารตั้งต้น ซึ่งได้แก่ ปริมาณแป้งข้าวเหนียวและปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์มีผลอย่างมากต่อสัดส่วนการกราฟต์ กล่าวคือ สัดส่วนการกราฟต์จะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์มากกว่าปริมาณแป้งข้าวเหนียว เนื่องจากสัดส่วนการกราฟต์ คือ น้ำหนักของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่กราฟต์บนแป้งข้าวเหนียวเมื่อเทียบกับปริมาณของแป้งข้าวเหนียว ดังนั้น ในระบบที่มีปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์มากกว่าปริมาณแป้งข้าวเหนียวจึงมีสัดส่วนการกราฟต์สูงกว่าระบบที่มีปริมาณเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับปริมาณแป้งข้าวเหนียว และระบบที่มีปริมาณเมทิลเมทาคริเลตน้อยกว่าแป้งข้าวเหนียว ตามลำดับ แต่จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม ทำปฏิกิริยากับแป้งข้าวเหนียว 5 กรัม และปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.1 กรัม โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงพบว่า สัดส่วนการกราฟต์มีค่าค่อนข้างสูงกว่าระบบอื่นจึงอาจกล่าวได้ว่า ในระบบนี้สามารถเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ได้ดี อย่างไรก็ตาม ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ก็ส่งผลต่อสัดส่วนการกราฟต์เช่นกัน กล่าวคือ เมื่อปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นนั้น ความสามารถในการริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น โอกาสในการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์จึงเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้สัดส่วนการกราฟต์เพิ่มขึ้น

4.4.6 ผลของตัวแปรที่ศึกษาต่อเปอร์เซ็นต์แอดออน

(Effects of Reaction Parameters on Percent Add-on)

ผลของปริมาณแป้งข้าวเหนียว ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์แอดออน ดังรูป 4.17 ซึ่งรายละเอียดในการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก



รูปที่ 4.17 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อเปอร์เซ็นต์แอดออน

จากรูปที่ 4.17 พบว่า ผลของเปอร์เซ็นต์แอดออนที่ได้มีแนวโน้มเช่นเดียวกับสัดส่วนการกราฟต์ กล่าวคือ เปอร์เซ็นต์แอดออนเพิ่มมากขึ้น เมื่อปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ มากกว่าปริมาณแป้งข้าวเหนียว และเมื่อปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้เปอร์เซ็นต์แอดออนเพิ่มขึ้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น เนื่องจากเปอร์เซ็นต์แอดออนและสัดส่วนการกราฟต์ มีความคล้ายคลึงกัน กล่าวคือ สัดส่วนการกราฟต์จะหมายถึงปริมาณกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต ต่อน้ำหนักของแป้งข้าวเหนียว ส่วนเปอร์เซ็นต์แอดออนนั้นหมายถึง ปริมาณกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตต่อน้ำหนักของแป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต

จากผลการทดลองที่กล่าวมาแล้วข้างต้น สามารถสรุปได้ว่าภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งข้าวเหนียวกับพอลิเมทิลเมทาคริเลต คือ ปริมาณแป้งข้าวเหนียว 5 กรัม ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.1 กรัม และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

4.5 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight Determination)

น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index) ของไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตและกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต สามารถวิเคราะห์ได้จากการใช้เทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) โดยใช้สารละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) เป็นตัวทำละลาย ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (weight average molecular weight, \bar{M}_w) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number average molecular weight, \bar{M}_n) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ได้จากการเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานของพอลิสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 745 - 395,980

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักสัมพันธ์กับน้ำหนักของแต่ละโมเลกุลดังแสดงในสมการที่ 4.4

$$\bar{M}_w = \frac{\sum(M_i W_i)}{\sum W_i} \quad (4.4)$$

เมื่อ M_i = น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์หน่วยที่ i
 W_i = น้ำหนักพอลิเมอร์หน่วยที่ i
 i = จำนวนหน่วย

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนสัมพันธ์กับจำนวนโมเลกุลดังแสดงในสมการที่ 4.5

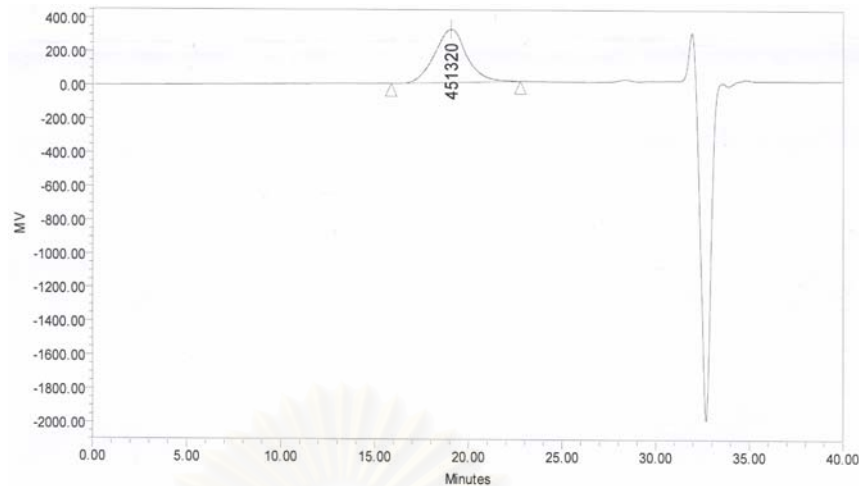
$$\bar{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} \quad (4.5)$$

เมื่อ N_i = จำนวนโมเลกุลของพอลิเมอร์หน่วยที่ i

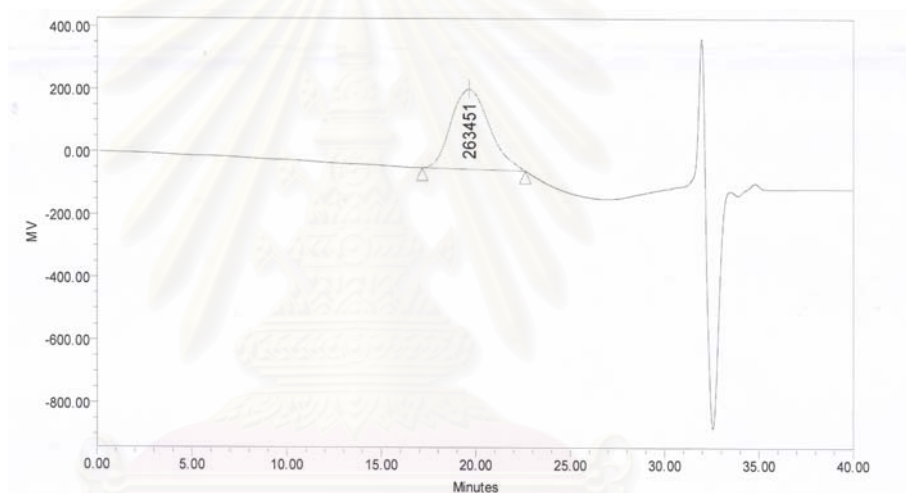
จาก \bar{M}_w และ \bar{M}_n สามารถคำนวณหาการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้จากสมการที่ 4.6

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (4.6)$$

เมื่อ PDI = การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล



รูปที่ 4.18 GPC โคโรมาโทแกรมของพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง



รูปที่ 4.19 GPC โคโรมาโทแกรมของไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตจากสูตร 5,5,0.1,2

รูปที่ 4.18 และ 4.19 แสดง GPC โคโรมาโทแกรมของพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิงและไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต ซึ่งการสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ใช้อ้างอิงได้กล่าวมาแล้วข้างต้นในหัวข้อ 3.2 ส่วนไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต และกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่นำมาศึกษานั้น เลือกลงมาจากสูตรที่มีคุณลักษณะการกราฟต์ที่ดีที่สุด คือ สูตรที่มีปริมาณแป้งข้าวเหนียว 5 กรัม ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.1 กรัม และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ โดยสูตร ก, ข, ค, ง ที่ใช้นั้น ก, ข, ค, ง แทนปริมาณของแป้งข้าวเหนียว ปริมาณพอลิเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ น้ำหนักเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

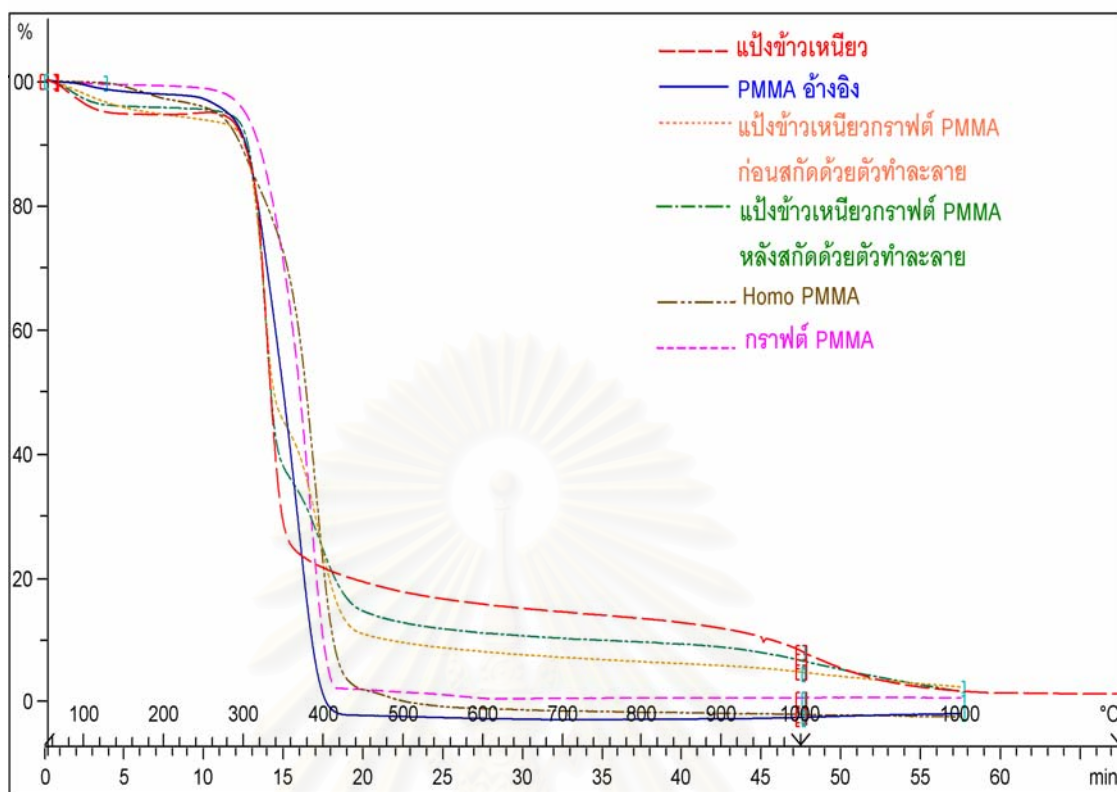
ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิงและสูตร 5,5,0.1,2

สูตร	ชนิดของสาร	\bar{M}_w	\bar{M}_n	PDI
พอลิเมทิลเมทาคริเลต อ้างอิง		6.51×10^5	3.32×10^5	1.96
5,5,0.1,2	กราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต	ไม่ละลายใน THF		
	ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต	3.35×10^5	1.81×10^5	2.75

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนั้นมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักต่ำกว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิงไม่มากนัก และพบว่ามี การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง แต่กราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตนั้น พบว่า ไม่สามารถละลายได้ในตัวละลายที่ใช้ คือ เตตระไฮโดรฟูแรน ซึ่งสันนิษฐานว่า น้ำหนักโมเลกุลของกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตนั้นอาจสูงจนเกินไปจนไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน จึงได้มีการนำกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตไปทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส เพื่อวิเคราะห์คุณสมบัติในการสลายตัวเปรียบเทียบกับของพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิงและไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตต่อไป

4.6 การศึกษาสมบัติทางความร้อน (Thermal Analysis)

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (TGA) ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50-1000 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating rate) 20 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน มีอัตราเร็วในการไหล (gas flow rate) 20 มิลลิลิตร/นาที เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของมวลสารของแป้งข้าวเหนียว พอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งข้าวเหนียวกับพอลิเมทิลเมทาคริเลตก่อนและหลังสกัดด้วยตัวทำละลาย ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต และกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส โดยเลือกมาจากสูตรที่มีคุณลักษณะการกราฟต์ที่ดีที่สุด คือ สูตรที่มีปริมาณแป้งข้าวเหนียว 5 กรัม ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.1 กรัม และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ โดยสูตร ก, ข, ค, ง ที่ใช้นั้น ก, ข, ค, ง แทนปริมาณของแป้งข้าวเหนียว ปริมาณพอลิเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ น้ำหนักเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ตามลำดับ แสดงดังนี้



รูปที่ 4.20 TGA เทอร์โมแกรมของแป้งซ่าวเหนียว พอลิเมทิลเมทาครีเลตอั้งอิง แป้งซ่าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาครีเลตก่อนและหลังส้ก้ดด้วยด้ว้ทำละลาย ไฮโมพอลิเมทิลเมทาครีเลตและกราฟต์พอลิเมทิลเมทาครีเลต สูตร (5,5,0.1,2)

ตารางที่ 4.2 คุณสมบัติในการเริ่มสลายตัวของแป้งข้าวเหนียว พอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง แป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตก่อนและหลังสกัดด้วยตัวทำละลาย ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต และกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต สูตร 5, 5, 0.1, 2

ชนิดของสาร	คุณสมบัติ (องศาเซลเซียส)
พอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง	311
แป้งข้าวเหนียว	311
แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต ก่อนสกัดด้วยตัวทำละลาย	307, 372
แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต หลังสกัดด้วยตัวทำละลาย	309, 382
ไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต	273
กราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต	334

จากรูปที่ 4.20 และตารางที่ 4.2 ได้แสดงค่าคุณสมบัติในการเริ่มสลายตัวของสารต่างๆ โดยพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิงมีคุณสมบัติในการเริ่มสลายตัวประมาณ 311 องศาเซลเซียส สำหรับแป้งข้าวเหนียว พบว่า ณ คุณสมบัติ 100 องศาเซลเซียสเกิดการสูญเสียมวลเพียงเล็กน้อย อันเนื่องมาจากเกิดการระเหยของน้ำออกจากแป้งข้าวเหนียว โดยคุณสมบัติในการสลายตัวของแป้งข้าวเหนียวประมาณ 311 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเห็นได้ว่าคุณสมบัติในการเริ่มสลายตัวของพอลิเมทิลเมทาคริเลตและแป้งข้าวเหนียวมีค่าเท่ากัน แต่คุณสมบัติสิ้นสุดในการสลายตัวของพอลิเมทิลเมทาคริเลตและแป้งข้าวเหนียวต่างกัน กล่าวคือ พอลิเมทิลเมทาคริเลตสลายตัวหมดที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส ส่วนแป้งข้าวเหนียวสลายตัวหมดที่อุณหภูมิประมาณ 350 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ในส่วนของแป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตก่อนและหลังสกัดด้วยตัวทำละลาย พบว่า มีคุณสมบัติในการเริ่มสลายตัว 2 ช่วง ซึ่งมีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน กล่าวคือ ช่วงแรกคุณสมบัติในการเริ่มสลายตัวประมาณ 307 และ 309 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และในช่วงที่ 2 คุณสมบัติในการเริ่มสลายตัวประมาณ 372 และ 382 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟข้อมูล TGA พบว่า คุณสมบัติในการสลายตัวช่วงแรกที่ประมาณ 300-320 องศาเซลเซียสนั้นเป็นการสลายตัวของแป้งข้าวเหนียว ส่วนคุณสมบัติในการสลายตัวช่วงที่ 2 ประมาณ 370-400 องศาเซลเซียสนั้นเป็นการสลายตัวของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ยังเหลืออยู่ ส่วนไฮโมพอลิ-

เมทิลเมทาคริเลตนั้น พบว่า อุณหภูมิในการเริ่มสลายตัวที่ 273 องศาเซลเซียส และเมื่อนำ กราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตมาทดสอบนั้น พบว่า มีอุณหภูมิในการเริ่มสลายตัวที่ 334 องศาเซลเซียส ซึ่งมีความสูงกว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลตข้างอิงและไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่น้ำหนักโมเลกุลของกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตนั้นมีค่าสูงจนเกินไป จึงทำให้ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งข้าวเหนียวกับเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบพรีเรดิคัล โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ในตัวกลางที่เป็นน้ำ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่ทำการศึกษานั้น สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังต่อไปนี้

1. การเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถยืนยันได้จากอินฟราเรดสเปกตรัมของแป้งข้าวเหนียว ที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยพบว่า มีการสั่นของพันธะ $C=O$ ณ ตำแหน่งเลขคลื่น $1,740 \text{ เซนติเมตร}^{-1}$ ซึ่งเป็นคุณลักษณะเฉพาะของหมู่คาร์บอนิลของพอลิเมทิลเมทาคริเลต แสดงว่ามีพอลิเมทิลเมทาคริเลตกราฟต์ติดอยู่กับสายโซ่โมเลกุลของแป้งข้าวเหนียว และจากผลการศึกษา ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นถึงการหลุดออกของโซ่โมพอลิเมทิลเมทาคริเลต ภายหลังจากสกัดด้วยตัวทำละลายแล้ว

2. ผลของปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ต่อคุณลักษณะการกราฟต์ พบว่า เมื่อปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์มีค่าเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้การดำเนินไปของปฏิกิริยา และปริมาณผลิตผลมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีพรีเรดิคัลในการริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันและโซ่โมพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น การเกิดโซ่โมพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีแนวโน้มลดลง ประสิทธิภาพในการกราฟต์ซึ่งแปรผกผันกับการเกิดโซ่โมพอลิเมทิลเมทาคริเลตจึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วนสัดส่วนการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์แอดออนก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่หากปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์มากเกินไป พบว่า การดำเนินไปของปฏิกิริยา และปริมาณผลิตผลมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากพรีเรดิคัลที่เกิดขึ้นนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันได้ ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเริ่มปฏิกิริยาลดลง การเกิดโซ่โมพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากพรีเรดิคัลที่มากเกินไป ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาโซ่โมพอลิเมอไรเซชันได้ดีกว่าปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกราฟต์มีแนวโน้มลดลงรวมทั้งสัดส่วนการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์แอดออนก็มีแนวโน้มลดลงเช่นกัน

3. ผลของปริมาณสารตั้งต้น คือ ปริมาณแป้งข้าวเหนียว และปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ต่อคุณลักษณะการกราฟต์ พบว่า ในระบบที่มีปริมาณแป้งข้าวเหนียวมากกว่าปริมาณ

เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ทำให้ความหนืดของระบบเพิ่มขึ้น ส่งผลให้โมเลกุลต่างๆ แพร่เข้าหากันได้ยากขึ้น ทำให้การดำเนินไปของปฏิกิริยาและปริมาณผลิตภัณฑ์มีค่าไม่สูงมากนัก ส่วนการเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนั้นมีค่าค่อนข้างต่ำซึ่งแปรผกผันกับประสิทธิภาพการกราฟต์ สำหรับสัดส่วนการกราฟต์พบว่า มีค่าค่อนข้างต่ำเช่นเดียวกับเปอร์เซ็นต์แอดออน

4. ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อคุณลักษณะการกราฟต์ พบว่า หากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสั้นเกินไปอาจทำให้การเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ แต่หากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานเกินไปก็อาจส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์นั้นเกิดการสลายตัวไปก่อนได้ (chain degradation) และพบว่าที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงของทุกระบบนั้น การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีแนวโน้มลดลง ซึ่งน่าจะเป็นเวลาที่เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันได้ดีที่สุด

5. ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต คือ ปริมาณแป้งข้าวเหนียว 5 กรัม ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.1 กรัม และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งในภาวะดังกล่าวนี้ พบว่ามีปริมาณผลิตภัณฑ์ 81.98 เปอร์เซ็นต์ การดำเนินไปของปฏิกิริยา 80.40 เปอร์เซ็นต์ การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต 49.50 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ 50.50 เปอร์เซ็นต์ สัดส่วนการกราฟต์ 42.38 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์แอดออน 32.27 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

สำหรับงานวิจัยที่สามารถดำเนินการต่อจากงานวิจัยนี้อาจเกี่ยวข้องข้องกับการใช้งานของแป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต เช่น การนำไปใช้งานเป็นสารช่วยผสม (compatibilizer) ในพอลิเมอร์ผสม หรือการนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ย่อยสลายด้วยกระบวนการทางชีวภาพ เป็นต้น ทั้งนี้เพื่อเป็นแนวทางในการประยุกต์สู่อุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต

รายการอ้างอิง

1. Thothong, P. Synthesis of graft copolymers of cassava starch and methyl methacrylate using benzoyl peroxide as an initiator. Master's Thesis, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2003.
2. Radley, J.A. Examination and analysis of starch and starch products, London: Applied Science Publishers, (1976): 1-32.
3. Wurzburg, O.B. Introduction. In Wurzburg, O.B. (ed.), Modified starch: Properties and uses, Florida: CRC Press, (1986): 3-16.
4. สุภัตตรา งามอรุณเลิศ, ผลของกระบวนการผลิตต่อคุณภาพของสตาร์ชข้าวเหนียว, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ สาขาวิชาเทคโนโลยีทางอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2545.
5. สมพร รุ่งสัมพันธ์กุล และ สุพิชญา ชื่นชนม. ภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปรแป้งข้าวเหนียวเพื่อใช้ในการเตรียมพลาสติกย่อยสลายทางชีวภาพ. โครงการวิจัยระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2545.
6. Ebevele, R.O. Polymer science and technology. Florida: CRC Press, (1996): 103-104.
7. Moad, G.; and Solomon, D. H. The chemistry of free radical polymerization. Oxford: Pergamon, (1995).
8. ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์, เคมีพอลิเมอร์พื้นฐาน, พิมพ์ครั้งที่ 1: กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์ไอดีเอ็นเอสโตร์, 2547 หน้า 199-200.
9. Dretfuss, P.; and Quirk, R.P. Grafted copolymer. In Mark, H.F. (ed), Encyclopedia of polymer science and engineering, (1985): 551-579.
10. Athawale , V.D.; and Rathi, S.C. Graft polymerization : Starch as a model substrate , Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics 39 (1999): 445-480.
11. Fanta, G.E.; and Doane, W.M. Grafted starches. In Wurzburg, O.B. (ed.), Modified starch : Properties and uses, Florida, CRC Press (1986): 149-178.
12. Chomsaksakul, W. Graft copolymerization of hydrolyzed cassava starch – acrylamide/acrylic acid by gamma irradiation. Master's Thesis, Program of

Petrochemistry and Polymer Science, Graduate School, Chulalongkorn University, 1999.

13. Kiatkamjornwong, S.; Sonsuk, M.; Wittayapichet, S.; Prasassarakich, P.; and Vejjanukroh, P. Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastic. Polymer Degradation and Stability 66 (1991): 323 -335.
14. Kiatkamjornwong, S.; Chomsaksakul, W.; and Sonsuk, M. Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide. Radiation Physics and Chemistry 59 (2000): 413-427.
15. Kiatkamjornwong, S.; Thankeow, P.; and Sonsuk, M. Chemical modification and its characterization of starch for degradable polyethylene sheets. Polymer Degradation and Stability 73 (2001): 363–375.
16. Zhai, M.L.; Yoshii, F.; Kume, T.; Hashim, K. Synthesis of PVA/starch grafted hydrogels by irradiation. Carbohydrate Polymer 50 (2002): 295–303.
17. Kiatkamjornwong, S.; Mongkolsawat, K.; and Sonsuk, M. Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly(acrylamide-co-(maleic acid)) superabsorbent via gamma-irradiation. Polymer 43 (2002): 3915-3924.
18. Athawale , V.D.; and Rathi, S.C. Effect of chain length of the alkyl group of alkyl methacrylates on grafted polymerization onto starch using ceric ammonium nitrate as an initiator, Journal of Polymer Science 33 (1997): 1067-1071.
19. Athawale , V.D.; Lele, V. Graft copolymerization onto starch. **II**. Grafting of acrylic acid and preparation of it's hydrogels. Carbohydrate Polymers 35 (1998): 21-27.
20. Choi, W.M.; Jung I.D.; Kwon S.K.; Ha, C.S.; Cho, W.J. Syntheses and photobiodegradable properties of graft copolymers of vinyl ketones and starch. Polymer Degradation and Stability 61 (1998): 15-21.
21. Athawale , V.D.; Lele, V. Synthesis and characterization of graft copolymer of maize starch and methacrylonitrile. Carbohydrate Polymers 48 (2002): 125-130.
22. Cho, C.G.; and Lee, K. Preparation of starch-g-polystyrene copolymer by emulsion polymerization. Carbohydrate Polymers 48 (2002):125-130.
23. Gao, J.P.; Tian, R.C.; Yu, J.G.; and Duan, M.L. Graft copolymers of methyl methacrylate onto canna starch using manganic pyrophosphate as an initiator. Journal of Applied Polymer Science 53 (1994):1091-1102.

24. Mostafa, Kh.M. Graft copolymerization of methacrylic acid on starch and hydrolyzed starches. Polymer Degradation and Stability 50 (1995): 189-194.
25. Gao, J.P.; Yu, J.G.; Wang, W.; Chang, L.M.; and Tian, R.C. Graft copolymerization of starch-an initiated by potassium permanganate. Journal of Applied Polymer Science 68 (1998): 1965-1972.
26. Arayamaythalert, S. Preparation of acrylic acid-cassava starch graft copolymer as a thickener for cotton fabrics printing. Master's Thesis, Department of Materials Science, Graduate School, Chulalongkorn University, 2003.
27. Allock, H.R.; and Lampe, F.W. Contemporary polymer chemistry. 2nd ed. New Jersey: Prentice Hall, 1990.
28. Kiratitanavit, W. Synthesis of graft copolymers of cassava starch and styrene by free-radical polymerization. Master's Thesis, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2001.
29. Horthimaworrakun R.; and Pornsunthorntawee O. Possibility in industrial application of the synthesis of cassava starch-g-poly(methyl methacrylate) using benzoyl peroxide as an initiator. Abstracts to 13th Academic Conference, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 16-17 March 2005, Bangkok.
30. Okieimen, F.E.; and Ogbeifun, D.E. Graft copolymerizations of modimerizations of modified cellulose: Grafting of acrylonitrile and methyl methacrylate on carboxy methyl cellulose. Journal of Applied Polymer Science 59 (1996): 981-986.
31. Bianchi, E.; Bonazza, A.; Marsano, E.; and Russo, S. Free radical grafting onto cellulose in homogenous condition : 2. Modified cellulose-methyl methacrylate system. Carbohydrate Polymers 41 (2000): 47-53.
32. Peng, J.; Wang, M.; Qiao, J.; and Wei, G. Radiation-induced grafting polymerization of MMA onto polybutadiene rubber latex. Radiation Physics and Chemistry 72 (2004): 739-743.
33. Misra, B. N.; Dogra, R.; Kaur, I.; and Sood, D. Grafting onto starch **II**. Graft copolymerization of vinyl acetate onto starch by radical initiator. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry 18 (1980): 341-344.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ตารางแสดงคุณลักษณะการกราฟต์ในระบบ (0.01, 2.5, 7.5)
(BPO 0.01 g, แป้งข้าวเหนียว 2.5 g, MMA monomer 7.5 g)

เวลา(ชั่วโมง)	1	2	3	4	5
ข้อมูล					
Weight of product obtained from graft copolymerization (g)	4.68	4.78	5.27	5.87	4.69
Weight of product obtained after soxhlet extraction (g)	3.10	3.46	3.72	4.25	3.22
Weight loss after soxhlet extraction (g)	1.58	1.32	1.55	1.62	1.47
Weight obtained after acid hydrolysis (g)	0.58	0.64	0.61	0.68	0.61
Percent yield (%)	46.75	47.75	52.65	58.64	46.85
Percent monomer conversion (%)	28.80	26.13	28.80	30.07	27.73
Percent homopolymer formation (%)	73.15	68.93	71.76	70.43	70.67
Percent grafting efficiency (%)	26.85	31.07	28.24	29.57	29.33
Percent grafting ratio (%)	23.01	22.70	19.61	19.05	23.37
Percent add-on (%)	18.70	18.50	16.40	16.00	18.94

ตารางแสดงคุณลักษณะการกราฟต์ในระบบ (0.1, 2.5, 7.5)
(BPO 0.1 g, แป้งข้าวเหนียว 2.5 g, MMA monomer 7.5 g)

ข้อมูล \ เวลา(ชั่วโมง)	1	2	3	4	5
Weight of product obtained from graft copolymerization (g)	7.69	8.10	7.39	7.58	7.20
Weight of product obtained after soxhlet extraction (g)	5.27	5.93	4.97	5.37	5.02
Weight loss after soxhlet extraction (g)	2.42	2.17	2.36	2.21	2.18
Weight obtained after acid hydrolysis (g)	1.12	1.24	1.18	1.17	1.02
Percent yield (%)	75.98	80.20	73.06	75.05	71.29
Percent monomer conversion (%)	47.20	45.47	47.20	45.07	42.67
Percent homopolymer formation (%)	68.37	63.64	66.67	65.38	68.12
Percent grafting efficiency (%)	31.63	36.36	33.33	34.62	31.88
Percent grafting ratio (%)	26.99	26.44	30.65	27.86	25.50
Percent add-on (%)	21.25	20.91	26.99	21.79	20.32

ตารางแสดงคุณลักษณะการกราฟต์ในระบบ (1, 2.5, 7.5)
(BPO 1 g, แป้งข้าวเหนียว 2.5 g, MMA monomer 7.5 g)

ข้อมูล \ เวลา(ชั่วโมง)	1	2	3	4	5
Weight of product obtained from graft copolymerization (g)	7.39	7.47	6.71	6.92	7.52
Weight of product obtained after soxhlet extraction (g)	4.63	5.44	4.36	4.28	4.46
Weight loss after soxhlet extraction (g)	2.86	2.03	2.35	2.64	3.06
Weight obtained after acid hydrolysis (g)	1.23	1.51	1.32	1.29	1.47
Percent yield (%)	67.01	67.87	66.44	68.51	68.36
Percent monomer conversion (%)	54.53	60.53	56.13	52.40	60.40
Percent homopolymer formation (%)	69.93	66.74	68.65	67.18	67.55
Percent grafting efficiency (%)	30.07	33.26	31.35	32.82	32.45
Percent grafting ratio (%)	37.27	38.42	43.42	43.14	49.16
Percent add-on (%)	26.57	34.01	34.55	30.14	32.95

ตารางแสดงคุณลักษณะการกราฟต์ในระบบ (0.01, 5, 5)
(BPO 0.01 g, แป้งข้าวเหนียว 5 g, MMA monomer 5 g)

เวลา (ชั่วโมง)	1	2	3	4	5
ข้อมูล					
Weight of product obtained from graft copolymerization (g)	4.48	4.35	4.79	4.30	3.85
Weight of product obtained after soxhlet extraction (g)	3.00	3.44	3.49	3.08	2.74
Weight loss after soxhlet extraction (g)	1.48	0.91	1.30	1.22	1.11
Weight obtained after acid hydrolysis (g)	0.37	0.46	0.54	0.43	0.40
Percent yield (%)	44.59	43.46	47.80	42.87	38.46
Percent monomer conversion (%)	37.00	27.40	36.80	33.00	30.20
Percent homopolymer formation (%)	80.00	66.42	70.65	73.94	73.51
Percent grafting efficiency (%)	20.00	33.58	29.35	26.06	26.49
Percent grafting ratio (%)	14.07	15.44	18.31	16.23	17.09
Percent add-on (%)	12.33	13.37	15.78	13.96	14.60

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางแสดงคุณลักษณะการกราฟต์ในระบบ (0.1, 5, 5)
(BPO 0.1 g, แป้งข้าวเหนียว 5 g, MMA monomer 5 g)

เวลา (ชั่วโมง) ข้อมูล	1	2	3	4	5
Weight of product obtained from graft copolymerization (g)	7.16	8.28	7.52	7.82	6.73
Weight of product obtained after soxhlet extraction (g)	4.88	6.29	5.43	5.94	4.88
Weight loss after soxhlet extraction (g)	2.18	1.99	2.09	1.88	1.85
Weight obtained after acid hydrolysis (g)	0.68	2.03	1.18	1.20	1.15
Percent yield (%)	70.59	80.80	74.46	77.43	66.63
Percent monomer conversion (%)	57.20	81.98	65.40	61.60	61.67
Percent homopolymer formation (%)	76.22	49.50	63.91	61.04	61.67
Percent grafting efficiency (%)	23.78	50.50	36.09	38.96	38.33
Percent grafting ratio (%)	15.81	42.38	27.76	25.32	30.83
Percent add-on (%)	13.93	32.27	21.73	20.20	23.56

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางแสดงคุณลักษณะการกราฟต์ในระบบ (1, 5, 5)
(BPO 1 g, แป้งข้าวเหนียว 5 g, MMA monomer 5 g)

เวลา (ชั่วโมง) ข้อมูล	1	2	3	4	5
Weight of product obtained from graft copolymerization (g)	7.64	7.35	7.30	8.00	6.84
Weight of product obtained after soxhlet extraction (g)	5.48	6.03	5.68	6.09	5.92
Weight loss after soxhlet extraction (g)	2.16	1.32	1.62	1.91	1.92
Weight obtained after acid hydrolysis (g)	0.45	0.80	0.59	0.72	0.61
Percent yield (%)	69.45	66.82	66.36	72.66	62.18
Percent monomer conversion (%)	52.20	42.40	44.20	52.60	50.60
Percent homopolymer formation (%)	82.76	62.26	73.30	72.62	75.89
Percent grafting efficiency (%)	17.24	37.74	26.70	27.38	24.11
Percent grafting ratio (%)	8.94	15.30	11.59	13.41	14.15
Percent add-on (%)	8.21	13.27	10.39	11.82	10.30

ตารางแสดงคุณลักษณะการกราฟต์ในระบบ (0.01, 7.5, 2.5)
(BPO 0.01 g, แป้งข้าวเหนียว 7.5 g, MMA monomer 2.5 g)

เวลา (ชั่วโมง) ข้อมูล	1	2	3	4	5
Weight of product obtained from graft copolymerization (g)	5.28	6.19	5.24	5.55	5.27
Weight of product obtained after soxhlet extraction (g)	4.27	5.44	4.36	4.71	4.60
Weight loss after soxhlet extraction (g)	1.01	0.75	0.88	0.84	0.67
Weight obtained after acid hydrolysis (g)	0.22	0.34	0.25	0.35	0.34
Percent yield (%)	52.75	59.74	56.34	55.44	52.65
Percent monomer conversion (%)	49.20	43.60	45.20	47.60	40.40
Percent homopolymer formation (%)	82.11	68.81	77.88	70.59	66.34
Percent grafting efficiency (%)	17.89	31.19	22.12	29.41	33.66
Percent grafting ratio (%)	5.43	6.67	6.08	8.02	7.98
Percent add-on (%)	5.15	6.25	5.73	7.43	7.39

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางแสดงคุณลักษณะการกราฟต์ในระบบ (0.1, 7.5, 2.5)
(BPO 0.1 g, แป้งข้าวเหนียว 7.5 g, MMA monomer 2.5 g)

เวลา (ชั่วโมง)	1	2	3	4	5
ข้อมูล					
Weight of product obtained from graft copolymerization (g)	6.76	6.86	7.18	6.84	6.46
Weight of product obtained after soxhlet extraction (g)	5.67	6.09	6.45	6.18	5.88
Weight loss after soxhlet extraction (g)	1.09	0.77	0.73	0.66	0.58
Weight obtained after acid hydrolysis (g)	0.39	0.72	0.52	0.61	0.48
Percent yield (%)	66.81	67.91	71.09	67.73	63.96
Percent monomer conversion (%)	59.20	59.60	50.00	50.80	42.40
Percent homopolymer formation (%)	73.65	51.68	58.40	51.97	54.72
Percent grafting efficiency (%)	26.35	48.32	41.60	48.03	45.28
Percent grafting ratio (%)	7.39	13.41	8.77	10.95	8.89
Percent add-on (%)	7.54	11.82	8.06	9.87	8.16

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางแสดงคุณลักษณะการกราฟต์ในระบบ (1, 7.5, 2.5)
(BPO 1 g, แป้งข้าวเหนียว 7.5 g, MMA monomer 2.5 g)

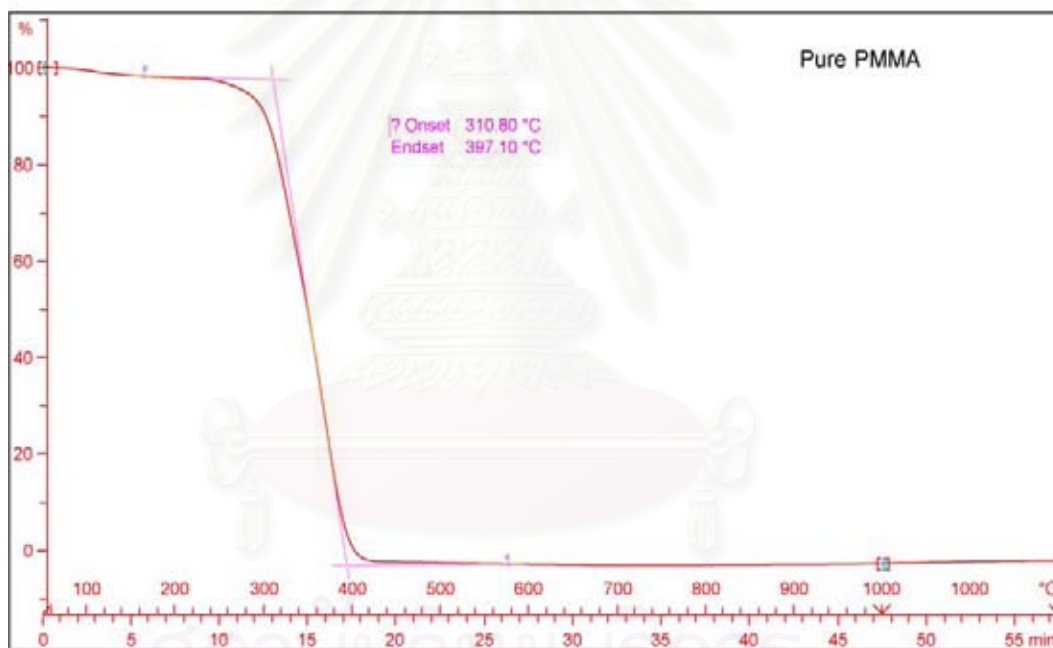
เวลา (ชั่วโมง) ข้อมูล	1	2	3	4	5
Weight of product obtained from graft copolymerization (g)	6.53	6.89	6.79	7.18	6.37
Weight of product obtained after soxhlet extraction (g)	5.49	6.24	6.07	6.35	5.59
Weight loss after soxhlet extraction (g)	1.04	0.65	0.72	0.83	0.78
Weight obtained after acid hydrolysis (g)	0.32	0.51	0.45	0.60	0.44
Percent yield (%)	59.36	62.64	61.58	65.15	57.91
Percent monomer conversion (%)	54.40	46.40	46.80	57.20	48.80
Percent homopolymer formation (%)	76.47	53.60	61.54	58.04	63.93
Percent grafting efficiency (%)	23.53	43.97	38.46	41.96	36.07
Percent grafting ratio (%)	6.19	8.90	8.01	10.43	8.54
Percent add-on (%)	5.83	8.17	7.41	9.45	13.95

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

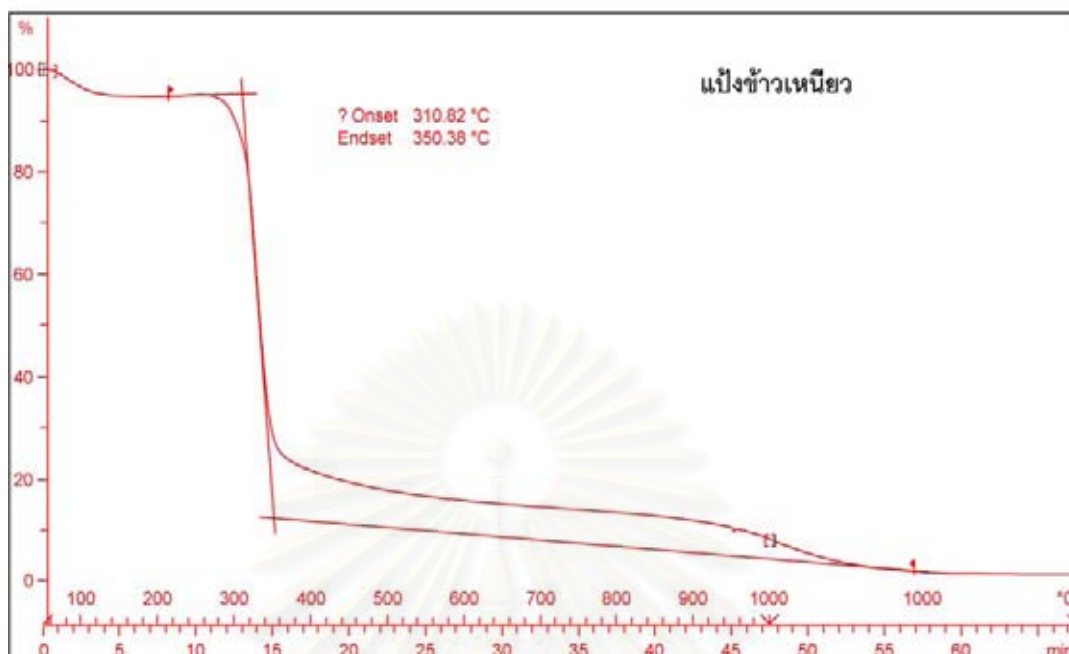
ภาคผนวก ข

กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

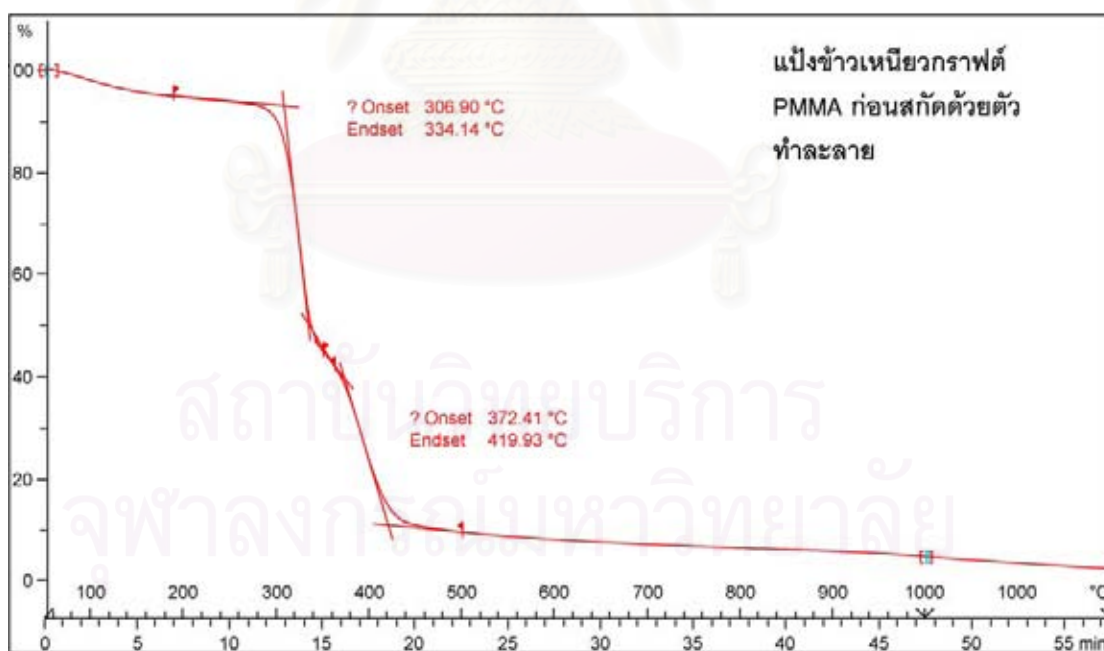
สารตัวอย่างที่นำมาทดสอบนั้น เลือกมาจากสูตรที่มีคุณลักษณะการกราฟที่ดีที่สุด คือ สูตรที่มีปริมาณแป้งข้าวเหนียว 5 กรัม ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม ปริมาณเบนโซิลเปอร์ออกไซด์ 0.1 กรัม และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ โดย สูตร ก, ข, ค, ง ที่ใช้นั้น ก, ข, ค, ง แทนปริมาณของแป้งข้าวเหนียว ปริมาณพอลิเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ น้ำหนักเบนโซิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ตามลำดับ



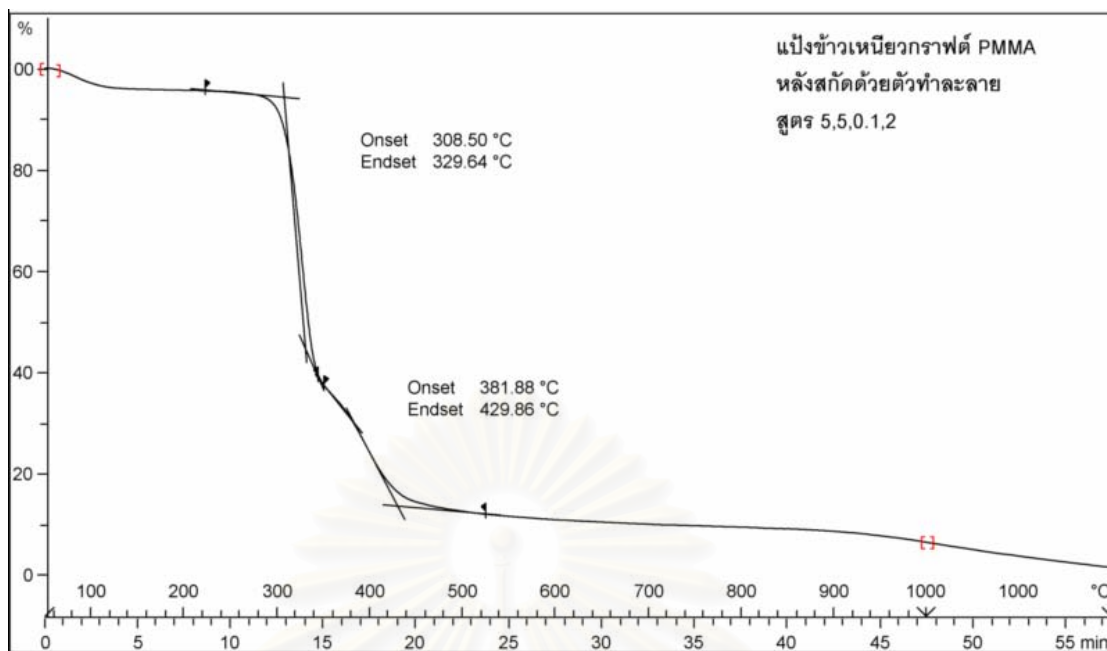
รูปที่ 1 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมทิลเมทาคริเลตอ้างอิง



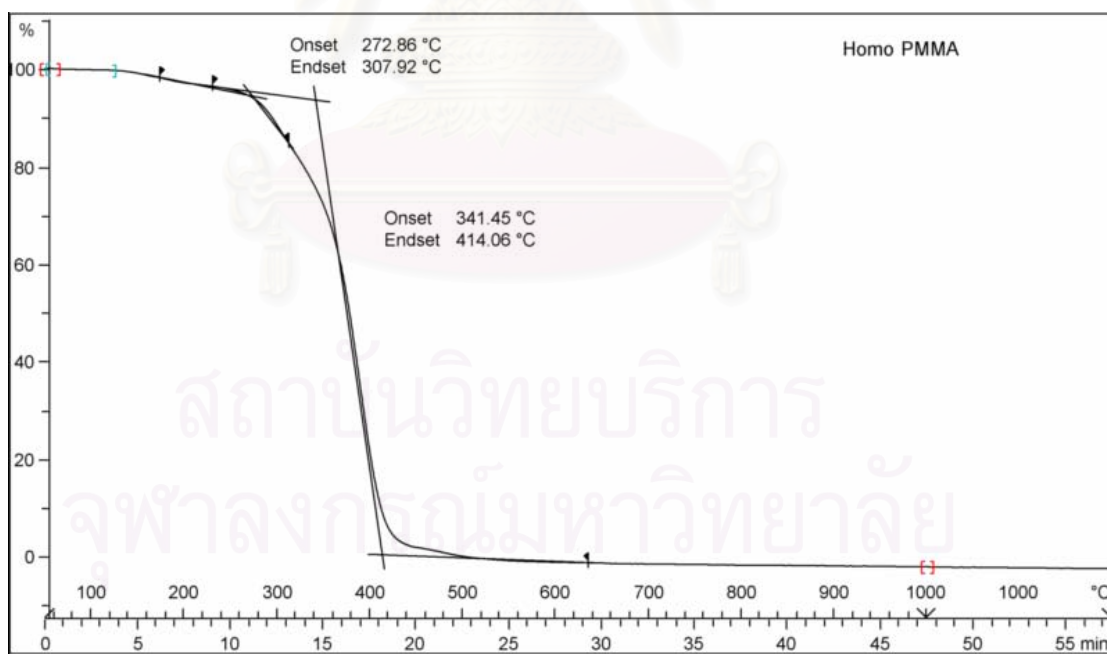
รูปที่ 2 TGA เทอร์โมแกรมของแป้งข้าวเหนียว



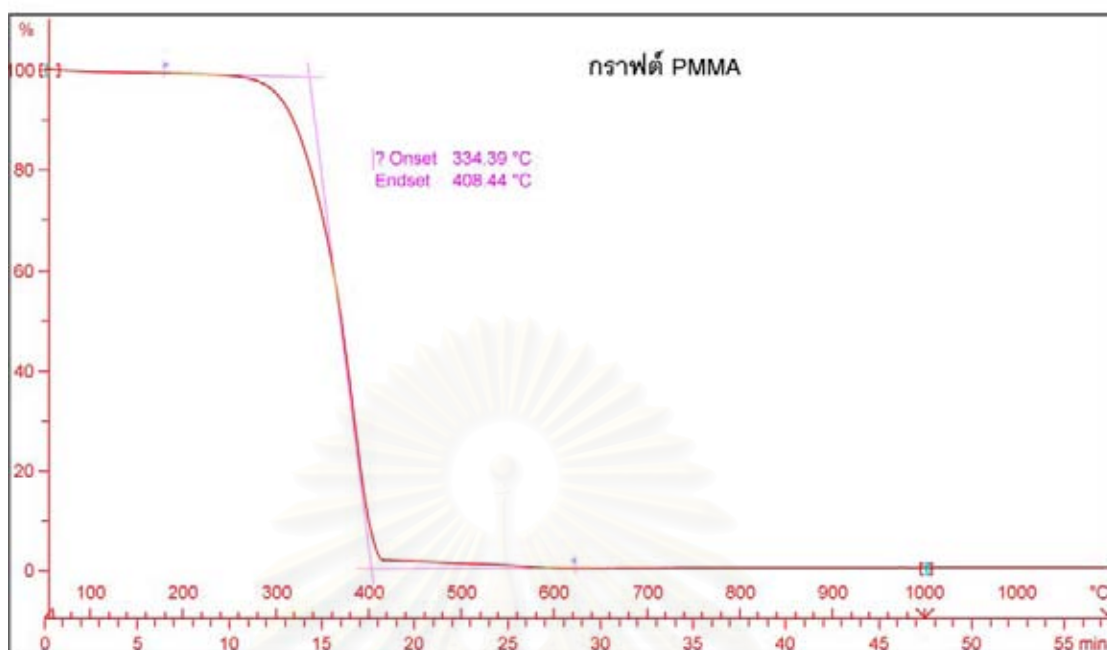
รูปที่ 3 TGA เทอร์โมแกรมของแป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริลิต
ก่อนสกัดด้วยตัวทำละลาย



รูปที่ 4 TGA เทอร์โมแกรมของแป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต
 หลังสกัดด้วยตัวทำละลาย



รูปที่ 5 TGA เทอร์โมแกรมของโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต



รูปที่ 6 TGA เทอร์โมแกรมของกราฟดีพอลิเมทิลเมทาคริเลต

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวจุฑาทิพย์ โสวัฒน์ เกิดเมื่อวันที่ 20 มิถุนายน พ.ศ. 2525 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ จากภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2546 หลังจากนั้นเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อภาคต้นในปีการศึกษา 2547 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายของปีการศึกษา 2548 รวมระยะเวลาในการศึกษา 2 ปี



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย